

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ENERGETICKÝ ÚSTAV

ENERGY INSTITUTE

VÝROBA VODÍKU ELEKTROLÝZOU

HYDROGEN PRODUCTION

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Ondřej Kunický

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Ján Poláček

BRNO 2017

Zadání bakalářské práce

Ústav: Energetický ústav
Student: **Ondřej Kunický**
Studijní program: Strojírenství
Studijní obor: Základy strojního inženýrství
Vedoucí práce: **Ing. Ján Poláček**
Akademický rok: 2016/17

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č. 111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma bakalářské práce:

Výroba vodíku elektrolýzou

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Vodík je perspektivní palivo, avšak nedostatkem pro jeho aplikaci v praxi je nízká účinnost výroby. Vodík se využívá i jako palivo pro výrobu elektrické energie. Zároveň je snaha o akumulaci elektrické energie do vodíku. Elektrolýza vody je nejjednodušší proces získávání vodíku, ale základem je dostatečná efektivita tohoto procesu. Pro zvýšení účinnosti je potřebné snížit poměr elektrické energie přeměněné na tepelnou energii.

Cíle bakalářské práce:

1. Rešerše zaměřená na popis vlastností vodíku, výhody jeho využití, současné způsoby výroby a skladování.
2. Popis možností zvyšování účinnosti a regulace výkonu elektrolýzy.
3. Praktické měření elektrolýzéry a výpočet účinnosti výroby vodíku.

Seznam doporučené literatury:

GUPTA, Ram B. Hydrogen fuel: production, transport, and storage. Boca Raton: CRC Press, c2009. ISBN 978-1-4200-4575-8.

SHERIF, Shima A., D. Yogi, GOSWAMI, Elias K., STEFANAKOS a Aldo, STEINFELD. Handbook of Hydrogen Energy. Boca Raton, FL: CRC Press/Taylor & Francis Group, 2015. ISBN 978-1-42-0-5447-7.

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2016/17

V Brně, dne

L. S.

doc. Ing. Jiří Pospíšil, Ph.D.

ředitel ústavu

doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D.

děkan fakulty

ABSTRAKT

Bakalářská práce se zabývá výrobou vodíku elektrolýzou. Úvodní část popisuje základní vlastnosti vodíku, možnosti jeho uskladnění, transport, vodíkovou bezpečnost, ekonomiku vodíkového hospodářství a vliv na životní prostředí. Větší pozornost je věnována současným možnostem využití vodíku a jeho výroby z fosilních i obnovitelných zdrojů. Další část práce se zabývá možnostmi zvyšování účinnosti a regulace výkonu elektrolýzy. V závěru je uvedeno praktické měření elektrolyzérů a výpočet účinnosti výroby vodíku elektrolýzou.

ABSTRACT

Bachelor thesis deals with the production of hydrogen by electrolysis. The introductory part describes the basic properties of hydrogen, the possibilities of its storage and transport, hydrogen safety, the hydrogen economics, and the impact on the environment. Greater attention is then paid to the current possibilities of using hydrogen and its production from fossil and renewable sources. The next part of this thesis deals with possibilities of increasing the efficiency of electrolysis and the control of its performance. At the end, there is a practical measurement of electrolyser and a calculation of the efficiency of hydrogen production by electrolysis.

KLÍČOVÁ SLOVA

Vodík, elektrolýza, palivový článek, elektrolyt, regulace, účinnost

KEYWORDS

Hydrogen, electrolysis, fuel cell, electrolyte, regulation, efficiency

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE

KUNICKÝ, O. *Výroba vodíku elektrolýzou*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2017. 52 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Ján Poláček.

ČESTNÉ PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že bakalářskou práci jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího práce a uvedl jsem všechny použité zdroje a literaturu.

V Brně dne 25. 5. 2017

.....

Ondřej Kunický

PODĚKOVÁNÍ

Chtěl bych poděkovat vedoucímu mé bakalářské práce Ing. Jánovi Poláčkovi za odborné vedení, poskytnutí cenných rad při vypracování práce a možnost realizace praktického experimentu. Rád bych také poděkoval mé rodině za projevenou podporu během celého studia.

OBSAH

ÚVOD	11
1 VODÍK	12
1.1 VLASTNOSTI	12
1.1.1 Výskyt vodíku	12
1.1.2 Fyzikální vlastnosti	13
1.1.3 Chemické vlastnosti	13
1.2 SKLADOVÁNÍ VODÍKU	14
1.2.1 Skladování plynného vodíku	14
1.2.2 Skladování kapalného vodíku	14
1.2.3 Skladování vodíku formou hydridů a jiných chemických sloučenin	15
1.2.4 Ukládání vodíku do uhlíkových nanostruktur	16
1.3 TRANSPORT VODÍKU	16
1.3.1 Distribuce vodíku v České republice	16
1.4 VODÍKOVÁ BEZPEČNOST	17
1.5 EKONOMIKA VODÍKOVÉHO HOSPODÁŘSTVÍ	18
1.6 VLIV NA ŽIVOTNÍ PROSTŘEDÍ	18
2 VYUŽITÍ VODÍKU	19
2.1 PALIVOVÝ ČLÁNEK	19
2.1.1 Alkalické palivové články (AFC)	21
2.1.2 Membránové palivové články (PEMFC)	21
2.1.3 Palivové články s kyselinou fosforečnou (PAFC)	21
2.1.4 Palivové články s tavenými uhlíčitany (MCFC)	21
2.1.5 Palivové články s tuhými oxidy (SOFC)	21
2.1.6 Palivové články s polymerickým elektrolytem (PEFC)	22
2.2 PALIVOVÉ ČLÁNKY V DROBNÝCH, PŘENOSNÝCH ZAŘÍZENÍCH	22
2.3 MOBILNÍ VYUŽITÍ VODÍKU	23
2.3.1 Osobní automobil	24
2.3.2 TriHyBus	25
2.3.3 Vodíková tramvaj 27T	26
2.4 VYTÁPĚNÍ DOMŮ	26
2.5 DALŠÍ VYUŽITÍ	27
2.5.1 Uplatnění v metalurgii	27
2.5.2 Výkyvy odběru elektrické energie	27
3 VÝROBA VODÍKU	28
3.1 VÝROBA VODÍKU Z FOSILNÍCH PALIV	28
3.2 VÝROBA VODÍKU Z NEFOSILNÍCH PALIV	29
3.2.1 Elektrolýza	29
3.2.2 Termochemické štěpení vody	31
3.2.3 Využití energie záření	32
3.2.4 Výroba vodíku z biomasy	32
4 ZVYŠOVÁNÍ ÚČINNOSTI A REGULACE VÝKONU ELEKTROLÝZY	34
4.1 FAKTORY OVLIVŇUJÍCÍ ÚČINNOST ELEKTROLÝZY	34
4.1.1 Teplota	34
4.1.2 Koncentrace a kvalita elektrolytu	34
4.1.3 Tlak	35
4.1.4 Vzdálenost elektrod	36

4.1.5	<i>Velikost a uspořádání elektrod</i>	36
4.1.6	<i>Nucení uvolnění bublin z povrchu elektrod</i>	36
4.1.7	<i>Materiál elektrod</i>	37
4.1.8	<i>Umístění a materiál membrány</i>	37
4.2	REGULACE VÝKONU ELEKTROLÝZY	38
4.2.1	<i>Regulace změnou rychlosti průtoku elektrolytu</i>	38
4.2.2	<i>Regulace změnou tlaku</i>	39
4.2.3	<i>Regulace připojením nebo odpojením jednotlivých článků elektrolýzoru</i>	40
5	PRAKTICKÉ MĚŘENÍ ELEKTROLÝZÉRU	41
5.1	SESTAVENÍ MĚŘÍCÍ APARATURY	41
5.1.1	<i>Použitá aparatura a měřicí přístroje</i>	41
5.2	POSTUP A PRŮBĚH MĚŘENÍ	42
5.2.1	<i>Určení množství plynu</i>	42
5.2.2	<i>Nejistoty, chyby a předpoklady měření</i>	43
5.3	VÝSLEDKY MĚŘENÍ	44
5.4	NÁVRH NA VYLEPŠENÍ A VYUŽITÍ	45
5.5	VÝPOČET ÚČINNOSTI VÝROBY VODÍKU ELEKTROLÝZOU	46
ZÁVĚR		47
SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ		49
SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ		52

ÚVOD

V současné době se využívání obnovitelných zdrojů energie stále více rozrůstá. Důvodem je ochrana životního prostředí, neustálé zvyšování energetických nároků a snaha odpoutat se od závislosti na fosilních palivech. Tyto zdroje budou totiž dříve nebo později vyčerpány.

Vhodnou alternativou se jeví vodík, který má široké využití, např. jako alternativní palivo v odvětví dopravy, akumulace elektrické energie vyrobené z obnovitelných zdrojů, výroba elektrické energie nebo snížení dopadů na životní prostředí. Vodík by tedy mohl být odpověď na některé problémy současné energetiky.

Stále je však nutné pamatovat na bezpečnostní rizika spojená s jeho využitím. Je také vyvíjen nátlak na efektivnější skladování, s čímž souvisí i transport a vhodná distribuční síť. Právě proto se tedy hledají bezpečné způsoby uskladnění. Limitující faktor jeho většího využití jsou v současné době finanční náklady. Tento problém by mohl být částečně vyřešen postupným zvyšováním cen fosilních paliv, z důvodu snižování jejich zásob.

Plné výhody využití vodíku mohou být dosaženy pouze v případě, že bude produkován z obnovitelných zdrojů energie. Například využití proudu z fotovoltaických nebo větrných elektráren. Velkou výhodou těchto zdrojů je, že nezatěžují životní prostředí. Ovšem nevýhoda je v dodávaném množství elektrické energie do sítě, které je závislé na aktuálních meteorologických podmínkách. Tyto výkyvy nepřispívají ke stabilitě přenosové soustavy, proto je nutná regulace. Efektivní možností regulace jsou přečerpávací vodní elektrárny, v případě přebytku elektrické energie v síti ji akumulují ve formě potenciální energie vody. Pochopitelně i toto řešení má svá omezení a je tedy nutné hledat nové možnosti.

Jednou z možností regulace je výroba vodíku pomocí elektrolýzy, která využívá proud pocházející právě ze zmíněných obnovitelných zdrojů. Elektrolýza vody je nejjednodušší proces získávání vodíku, ale nutností je dostatečná efektivita. Proto jsou v současné době zkoumány možnosti zvyšování účinnosti tohoto procesu. Jak už zde bylo uvedeno, zmíněné obnovitelné zdroje energie jsou velmi nestálé a jejich výkon může kolísat z minuty na minutu. Další nutnost regulace může být způsobena rozdíly odběru elektrické energie v průběhu dne. Vodík vyrobený pomocí elektrolýzy lze využít jako palivo, např. pro automobily nebo je zde možnost do něj uložit elektrickou energii, tzv. „Power to Gas system“. Nicméně, aby tato technologie byla schopna rychle reagovat na zmíněné změny, musí být co nejlépe zvládnuty možnosti regulace výkonu elektrolyzéru.

Cílem bakalářské práce je provést rešeršní studii týkající se vlastností vodíku, jeho skladování, transportu, bezpečnosti, ekonomiky vodíkového hospodářství a vlivu na životní prostředí. Dále se zaměřit na současné možnosti využití a výroby vodíku z fosilních i obnovitelných zdrojů. Vypracovat možnosti zvyšování účinnosti a regulace výkonu elektrolytického procesu. Závěrem práce, v rámci praktického měření, stanovit závislost množství vyprodukovaného vodíku a účinnosti elektrolýzy na dodávaném proudu a ověřit, zda je možná regulace výkonu elektrolyzéru pomocí změny proudu.

1 VODÍK

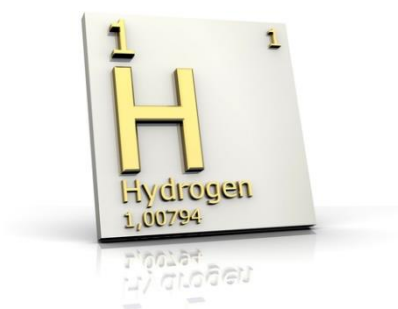
1.1 Vlastnosti

Vodík zaujímá první místo v periodické soustavě prvků. Tvoří ho pouze jeden proton v atomovém jádru a v elektronovém obalu se nachází jediný elektron. Má nejlehčí a nejmenší atom i molekulu. Vodík je vždy jednovazný. Jeho elektronová konfigurace je $1s^1$. [1]

Tab. 1 – Základní údaje o vodíku [1] [2]

Značka:	H
Mezinárodní název:	Hydrogenium
Protonové číslo:	1
Atomová hmotnost:	1,00794
Atomový poloměr: [pm]	53
Elektronegativita:	2,1
Oxidační čísla:	-I, I
Teplota varu: [°C]	-252,8

Vodík způsobuje křehkost oceli, mědi a jiných kovů. Uhlík obsažený v oceli se přeměňuje na methan. V plynném stavu je tvořen molekulami H_2 , ale v žáru se plynný vodík rozkládá na atomární vodík, který je stálý. [3]



Obr. 1.1 Vodík [4]

1.1.1 Výskyt vodíku

Vodík představuje 75 % hmoty a více než 90 % všech atomů v naší sluneční soustavě, je tedy jejím nejčastěji se vyskytujícím prvkem. Naše Slunce, Jupiter, Saturn, Uran a Neptun se skládají z velké části právě z vodíku. [5]

Na planetě Zemi je daleko vzácnější, jeho hmotnostní podíl je pouze 0,12 %. Téměř vždy je chemicky vázaný ve sloučeninách a příkladem nejčastěji vyskytující se sloučeniny je voda. [5]

Množství vodíku ve vodě se odhaduje na $4 \cdot 10^{15}$ tun. Velký hmotnostní podíl vodíku v atmosféře je ve výšce nad 100 km od povrchu Země. Kromě toho je také vázán v zemním plynu, naftě, důlních plynech, uhlí a jiných organických látkách. [3]

Naše Slunce spotřebuje $6 \cdot 10^8$ tun vodíku za sekundu a přemění jej na $5,96 \cdot 10^8$ tun helia. Zbylé 4 miliony tun se změní v energii. Toto je podstata, proč hvězdy „svítí“. [2]

1.1.2 Fyzikální vlastnosti

Svémi vlastnostmi se vodík nejvíce blíží ideálnímu plynu. Je to bezbarvý plyn bez chuti a zápachu, je také obtížně zkapalnitelný.

Má 3 izotopy:

- **Prócium** – v atomu se nachází jeden proton a jeden elektron (99,98 %)
- **Deuterium** – v jádře má navíc jeden neutron (0,015 %)
- **Tritium** – v jádře se nacházejí navíc 2 neutrony, byl uměle vytvořen, je radioaktivní

Jestliže vodík reaguje s prvky s vyšší elektronegativitou, svůj elektron předá a získá tak náboj $+1$. Ovšem pokud reaguje s prvky elektropozitivnějšími, může přijmout elektron a tím dosáhne elektronové konfigurace helia s nábojem -1 . [1]

1.1.3 Chemické vlastnosti

Většinou je vodík v molekulách vázán polární kovalentní vazbou. Jestliže se sloučí s elektronegativnějším prvkem, zůstane kation H^+ . Ten ovšem není schopen samostatné existence, a tudíž se musí spojit s jinou molekulou. Tento proces se nazývá protolýza.

Při reakci s kovy o velmi nízké elektronegativitě vznikne aniont vodíku H^- . Tyto sloučeniny mají iontový charakter.

Velmi významnou mezimolekulární vazbou je vodíková vazba. Uplatňuje se mezi výrazně polárními molekulami, např. H_2O nebo HCl . Vodíková vazba podstatně zesílí přitažlivé mezimolekulární síly, což vede ke zvýšení teploty tání a varu. Důsledkem je například kapalné skupenství vody za běžných teplot. [1]

1.2 Skladování vodíku

Skladování vodíku je velmi důležitou složkou systému vodíkového hospodářství. Vodík se musí skladovat nejen v místě výroby, ale také v místě jeho použití. Požadavky kosmického průmyslu vedly k řešení skladování velkého množství vodíku ve zkapalněné formě. Dále také možnost využití vodíku pro akumulaci např. elektrické či tepelné energie nutí k dosažení, co nejlepšího způsobu uskladnění. Vodík lze skladovat v plynné a kapalně formě, případně ve formě hydridů a jiných chemických sloučenin. Z hlediska množství se skladování rozděluje na velkokapacitní a skladování u uživatele. [6]

1.2.1 Skladování plynného vodíku

Vodík se v plynné formě skladuje v tlakových nádobách při tlaku 40 MPa. Pro speciální účely je možnost uskladnění i nad 70 MPa. Nádoby se vyrábějí z nízkouhlíkové oceli technologií, která vylučuje použití svarů.

Svařené nádoby se skládanými laminovanými stěnami se používají ke skladování velkého množství vodíku při tlaku 103 MPa. Vnitřní stěna nádob je z korozi-vzdorné oceli, z důvodu účinků tlakového vodíku a materiálem vnější stěny je ocel vhodná pro daný tlak.

Další možností skladování je rozvod plynu potrubím, kde akumulaci vodíku dosáhneme zvýšením tlaku v potrubí. Ovšem tento způsob je ekonomicky výhodný při vzdálenostech nad 150 km.

V dnešní době se věnuje velká pozornost podzemním zásobníkům. Tento způsob skladování se komerčně využívá také v České republice. Možnosti skladování jsou ve vyčerpaných ložiskách plynu nebo v solných jeskyních. Při podzemním skladování vodíku dochází ke znečištění jinými přítomnými plyny v kavitách. Stupeň znečištění se snižuje s počtem cyklů skladování.

Dalšími možnostmi skladování velkého množství vodíku je vytvoření umělých podzemních skladovacích prostorů nebo v nádržích umístěných pod hladinou vody.

Skladování plynné formy vodíku je výhodné tam, kde jsou na to dobré podmínky. Tlakové nádoby lze také použít pro menší množství v lokalitách, kde se nejedná o dlouhodobé skladování určené na akumulaci energie. [7]

1.2.2 Skladování kapalného vodíku

Podobně jako jiné technické plyny je možné zkapalnit i vodík. Již v roce 1848 došlo k jeho prvnímu zkapalnění a od té doby se proces zkapalňování stále zlepšuje. Největšího pokroku se dosáhlo v rámci kosmických programů USA a SSSR, kdy se kladly velké nároky na přípravu dostatečného množství kapalného vodíku LH₂ (liquid H₂) pro kosmické lety.

Energie nutná ke zkapalnění vodíku činí asi 30 % měrné energie obsahu. Kdežto energie ke kompresi vodíku, na tlak 35 MPa, činí jen 18 % měrného energetického obsahu. [7]

Ale i přes toto poměrné srovnání nabízí LH_2 jednoznačné výhody pro aplikaci například v automobilní dopravě, které vysoké náklady k výrobě kapalného skupenství vyrovnají.

Faktorem ovlivňující energetickou náročnost zkapalňovacího procesu je změna ortoformy vodíku na paraformu. Ortoforma znamená, že oba dva atomy molekuly vodíku mají symetrické spiny, v případě paraformy mají asymetrické spiny. Paravodík má nižší entalpický obsah a je stabilnější při nižší teplotě. To znamená, že při změně ortoformy na paraformu se uvolňuje teplo. A právě toto chování zvyšuje energetickou náročnost procesu zkapalňování.

Také čistota plynů je důležitým faktorem ovlivňujícím zkapalňování. Z vodíku se musí všechny ostatní plyny odstranit, s výjimkou hélia. Především se jedná o CO_2 , CO , CH_4 . Velmi nebezpečný je obsah kyslíku, který v kapalném vodíku nesmí převyšovat koncentraci 1 mg/kg, v opačném případě hrozí nebezpečí exploze.

Kapalný vodík zabírá menší uskladňovací objem než plyný, ale nevýhodou je, že vyžaduje kryogenní nádobu. [7]

Využívají se tyto typy kryogenních zásobníků: [7]

- s jednoduchou stěnou s venkovní a vnitřní izolací
- s dvojitou stěnou
- s flexibilní stěnou

1.2.3 Skladování vodíku formou hydridů a jiných chemických sloučenin

Při průmyslové výrobě se využívá skladování vodíku v plyné nebo kapalně formě. Ovšem při využití u spotřebitelů je nutné aplikovat metodu skladování, která je vhodná z hlediska bezpečnosti při manipulaci vykonávané osobami bez odborného technického vzdělání a zaškolení. Především v mobilních spotřebičích je vhodný způsob skladování ten, při kterém se vodík váže na vhodný nosič.

Vhodný skladovací systém pro vodík jsou hydridy kovů. Některé kovy nebo jejich slitiny mají schopnost, při daných teplotách a tlacích, vodík vázat a tento vodík při snížení tlaku nebo zvýšení teploty opět uvolnit. [6]

Pro dobrou funkci hydridů jako skladovacího systému vodíku jsou důležité tyto vlastnosti:

- nízká rozkladná teplota, aby se na uvolňování mohlo využít například nízké hodnoty odpadního tepla
- přijatelný rozkladný tlak při teplotě rozkladu, aby byla poměrně malá spotřeba energie při uvolňování vodíku
- velké množství vázaného a uvolňování schopného vodíku na hmotnostní nebo objemovou jednotku kovu, případně jeho slitiny
- nízká cena základního materiálu (kovu nebo slitiny), jeho snadná dostupnost a nízké náklady při jeho použití (životnost, návratnost, stálost absorpční schopnosti s časem apod.) [6]

1.2.4 Ukládání vodíku do uhlíkových nanostruktur

Současné metody skladování vodíku jsou zatíženy velkými energetickými náklady a potřebou stlačení nebo zkapalnění při vysokém tlaku (7-50 MPa), resp. nízkých teplotách (20 K). Důsledky vývoje nové skladovací technologie, jež by dokázala uskladnit 5 až 10 váhových procent vodíku za běžného tlaku, by byly nedožrnné. Použití uhlíkových materiálů je jeden z nejnadějnějších přístupů.

Nedávné experimentální výsledky prokázaly možnost vázání čtyř váhových procent vodíku za pokojové teploty v případě použití uhlíkových nanotrubiček. Tlak se v tomto experimentu měnil v intervalu od 0,04 do 10,5 MPa v závislosti na podmínkách. Při snížení teploty na 80 K a tlaku 7,18 MPa dokázaly nanotrubičky pojmout 8,25 váhových procent vodíku.

Zvýšení skladovací kapacity vodíku se dosáhlo dotováním alkalickými kovy. V grafitu dotovaném draslíkem bylo dosaženo 14 váhových procent vodíku za pokojové teploty a tlaku, v případě použití lithiem dotovaných nanotrubičkách dokonce 20 váhových procent.

Možnosti ukládání vodíku v uhlíkatých materiálech představují aktivní oblast materiálového výzkumu. Ale realizace např. ve vozidlech je ještě mnoho let vzdálena. Především z důvodu, že mechanismy vkládání a uvolňování vodíku z nanotrubiček nejsou dobře známy experimentálně ani teoreticky. [8]

1.3 Transport vodíku

V případě, že chceme, aby se vodík uplatnil jako energetické médium a mohl dostatečně vytěsnit fosilní paliva z energetických a průmyslných aplikací, je nutné vyřešit jeho dopravu a distribuci odběratelům v místě spotřeby. Při vytěšňování fosilních paliv je nutné, aby dálková doprava vodíku i jeho distribuce nahradily transport a distribuci fosilních paliv.

V současnosti je ve světě velké množství dálkových potrubních systémů a postupem času se systémy dále rozšiřují. [6]

Přeprava je nutná z místa výroby do místa spotřeby. Při transportu se využívají nadzemní i podvodní potrubí, tankery a v případě kratších vzdáleností vlaky nebo automobilní cisterny. Ať se jedná o kterýkoli druh transportu, vždy dochází ke ztrátám, proto je hlavním cíle tyto ztráty minimalizovat. [7]

1.3.1 Distribuce vodíku v České republice

Sice mírně opožděně, ale i v ČR se projevil potenciál rozvoje vodíkového hospodářství. Dne 2. 5. 2006 byla založena Česká vodíková technologická platforma. Jejím úkolem je propojit české aktivity s Evropskou technologickou platformou pro výzkum vodíku a palivových článků. [7] První vodíková čerpací stanice v České republice byla postavena v Neratovicích. [9]

Hlavním partnerem pro realizaci byla společnost Linde Gas, která má zkušenosti s výstavbou vodíkových stanic po celém světě. Čerpací stanice slouží pro provoz TriHyBusu. Skladované množství ve stanici pokryje týdenní provoz zmíněného autobusu. [9]



Obr. 1.2 Vodíková čerpací stanice [9]

1.4 Vodíková bezpečnost

Není pochyb o tom, že s vodíkem je třeba zacházet velmi opatrně. [10] Je nutné, aby vodíkové palivo bylo minimálně stejně bezpečné, jako ta současná. [8]

S postupným uplatňováním tohoto typu energetického média je nevyhnutelné řešit i otázku výběru vhodných materiálů při celkové manipulaci. Materiálové a bezpečnostní otázky spolu úzce souvisí. Především je to otázka vodíkového křehnutí kovů, které vylučuje běžně používané materiály. [6]

Základem bezpečnosti práce je prevence úniku. Toho lze dosáhnout vhodnou konstrukcí zařízení, jeho údržbou a spolehlivou detekcí úniku. Velká rychlost plamene ve směsi vodík-vzduch s sebou nese riziko, že oheň v uzavřeném prostoru přeroste ve výbuch. Z tohoto důvodu je nejlepší jej doplňovat a skladovat venku nebo alespoň v dobře odvětrávaných vnitřních prostorách.

Vodík hoří téměř neviditelným plamenem a vyzařuje nepatrné teplo. Proto je nutné použít infračervené detektory nebo speciální na teplo citlivé nátěry.

Bezpečné zacházení s velkým množstvím vodíku je v chemickém průmyslu běžnou záležitostí. Využití v automobilech nastolilo otázku, zda lze tuto zkušenost přenést na vodíková vozidla a plnicí systémy. Bezpečnostní technici navrhli postupy, jak bezpečně tankovat taková vozidla. V roce 1997 vypracovaly Fordovy závody zprávu, ve které dospěly k závěru, že při správné konstrukci mohou být vozidla s vodíkovými palivovými články bezpečnější než např. benzinová nebo propanová.

V posledních letech vynaložily mezinárodní vládní skupiny velké úsilí při vývoji zákonů a norem pro vodíkové systémy a systémy s palivovými články, které by sloužily ke sjednocení pracovních postupů. Taktéž pokračuje výzkum levných a spolehlivých vodíkových čidel. [8]

1.5 Ekonomika vodíkového hospodářství

Odhaduje se, že náklady na vybudování vodíkové infrastruktury jsou srovnatelné s investicemi do velkokapacitní implementace systémů pro jiná syntetická paliva. Jako je např. methanol. V případě, že se uvažují náklady na zavedení nové výroby.

Pokud by výroba automobilů s vodíkovými články dosáhla masových měřítek, potom by se celkové náklady staly srovnatelnými s dnešními benzinovými vozidly. Tyto náklady zahrnují pořizovací cenu vozidla, jeho provoz, údržbu a palivo.

Bude potřeba silné politické vůle k tomu, aby bylo vodíkové hospodářství zavedeno. Opatření mohou mít formu uhlíkových daní, regulace znečišťujících emisí nebo jiných podnětů upřednostňující „čistá“ vozidla. S rostoucím počtem takových podnětů, porostou i možnosti aplikace vodíku. [8]

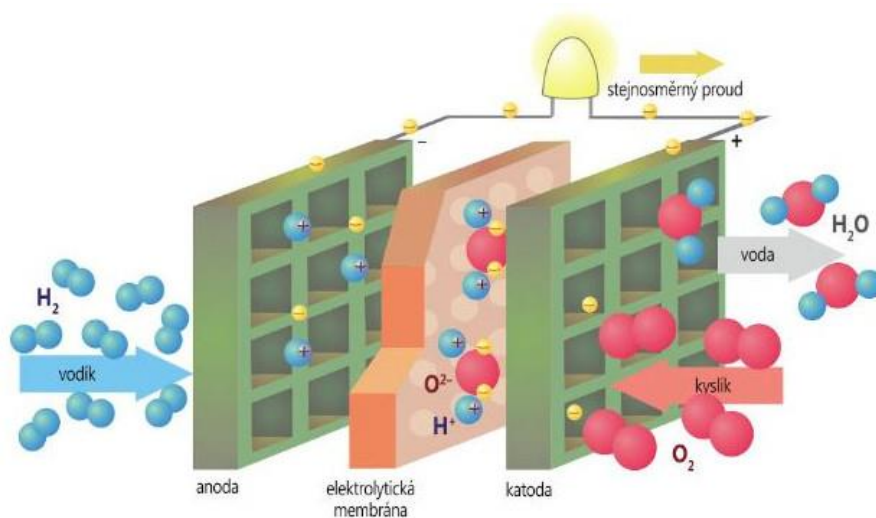
1.6 Vliv na životní prostředí

Vodík, jako nosič energie, a palivové články jsou širokou veřejností vnímány jako „čisté“ technologie. Jejich použitím totiž nevznikají žádné emise, jenom voda. Ovšem pro bilanci životního prostředí je rozhodující, co se od počátku až do konce za touto technologií skrývá. Skutečnou alternativu představuje pouze, je-li vyráběn energií pocházející z obnovitelných zdrojů. Příkladem je elektrolýza, která využívá proud z větrných nebo fotovoltaických elektráren. Vodík by se neměl vyrábět postupy, které zatěžují životní prostředí. [5]

2 VYUŽITÍ VODÍKU

2.1 Palivový článek

„Palivový článek je elektrochemické zařízení, které přeměňuje chemickou energii paliva a okysličovadla přímo na elektrickou a tepelnou energii.“ [11] Jedná se o galvanický článek. Palivový článek se skládá ze dvou elektrod, které jsou odděleny elektrolytem nebo membránou. Elektrody jsou katalyticky i reaktivně stabilní. K anodě je přiváděno palivo a ke katodě okysličovadlo. Oxidační činidlo se redukuje na aniony O_2^- , které reagují s H^+ ionty a vzniká odpadní produkt voda. Dokud nedojde k přerušení přívodu paliva nebo okysličovadla k elektrodám, mohou palivové články pracovat nepřetržitě. [11] Princip palivového článku je inverzní postup elektrolýzy. [5]



Obr. 2.1 Princip palivového článku [5]

Princip palivového článku známe již delší dobu. Dnes je pouze sporné, koho považovat za vynálezce. Německo-švýcarský chemik Christian Friedrich Schönbein prováděl první pokusy, které vedly k technice palivového článku, již v roce 1838. V roce 1839 anglický fyzik Sir William Robert Grove sestavil první palivové články. Následující roky se vědci Becquerel a Edison zabývali dalším vývojem a zdokonalováním palivového článku. V polovině dvacátého století pokročil vývoj natolik, že NASA v roce 1963 přistoupila k dlouhodobější aplikaci a od 90. let minulého století velmi zintenzivnil tlak na vývoj palivových článků. [5]

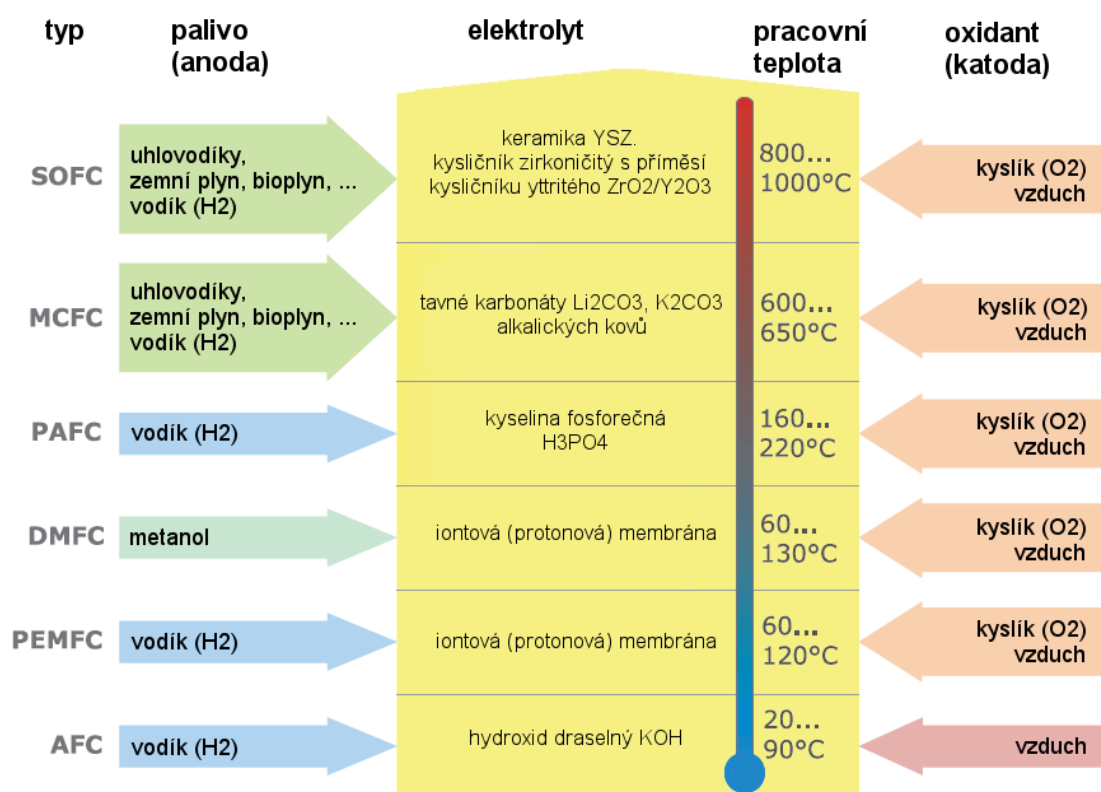
Výhodou palivových článků v porovnání s tepelnými motory je skutečnost, že jsou nezávislé na účinnosti Carnotova cyklu a nejsou v nich žádné pohyblivé části. Nevýhodou je ovšem vysoká citlivost použitých materiálů na přítomnost některých znečišťujících látek v plynu, které mohou významně ovlivnit životnost palivového článku. Dále také fakt, že investiční náklady jsou zatím velmi vysoké, protože se jedná o poměrně nově se rozvíjející technologii. [12]

Elektrická účinnost dnešních palivových článků se pohybuje mezi 40 až 60 %. Protože mohou transformovat jen část energie, kterou vodík obsahuje. V kogeneraci energie se může celková účinnost zvýšit až nad 80 %. [5]

V současné době se prodává poměrně malý počet palivových článků, protože cena, v porovnání s jinými jednotkami na výrobu energií, je stále dost vysoká a dalším důležitým faktorem je poměrně nízká životnost článků. [5]

Palivové články dělíme na:

- Alkalické palivové články – AFC (Alkaline Fuel Cells)
- Membránové palivové články – PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell)
- Palivové články s kyselinou fosforečnou – PAFC (Phosphoric Acid Fuel Cell)
- Palivové články s tavenými uhličitany – MCFC (Molten Carbonate Fuel Cell)
- Palivové články s tuhými oxidy – SOFC (Solid Oxid Fuel Cell)
- Palivové články s polymerickým elektrolytem – PEFC (Polymer Electrolyte Fuel Cell)
- Přímé metanolové palivové články – DMFC (Direct Metanol Fuel Cell) [5]



Obr. 2.2 Rozdělení a parametry různých palivových článků [5]

2.1.1 Alkalické palivové články (AFC)

Patří mezi nejstarší palivové články. Jako elektrolyt se využívá vodný roztok alkalického hydroxidu (NaOH, KOH), který je nejčastěji zafixovaný do azbestové matrice. Čistý vodík slouží jako palivo a oxidačním činidlem je čistý kyslík. Palivový článek je zdrojem stejnosměrného elektrického napětí. Konstrukce článku obsahuje dvě elektrody, na jejichž povrchu je slabá vrstva uhlíku s malým množstvím platiny, která slouží jako katalyzátor. Pracovní teplota se pohybuje v intervalu 20 až 90 °C. Uplatňují se především ve vesmírných a vojenských aplikacích. [11]

2.1.2 Membránové palivové články (PEMFC)

Polymerní membrána zde plní funkci elektrolytu, která je vodivá pro vodíkové ionty (protony), musí být však zvlhčována. Katalyzátorem je nejčastěji platina nebo slitiny platinových kovů. Palivem je vodík nebo metanol a okysličovadlem je kyslík nebo vzduch. Pracovní teplota je do 120 °C. Tento palivový článek se hodí pro mobilní zařízení, ale nevýhodou je citlivost katalyzátoru především na oxid uhelnatý. [11]

2.1.3 Palivové články s kyselinou fosforečnou (PAFC)

V tomto případě slouží jako elektrolyt 100% kyselina fosforečná fixovaná v matrici. Materiálem matrice může být použit SiC, azbest, popřípadě PolyBenzilimidazol. Tyto palivové články pracují při teplotách v intervalu 160 až 220 °C. Při teplotě nad 180 °C odpadá problém s otravou oxidem uhelnatým, z tohoto důvodu lze využít plyn přímo z parního reformingu. Katalyzátorem je platina. Vodík, připravený parním reformingem z fosilních paliv, slouží jako palivo a okysličovadlem je vzduch. Tento palivový článek má možnost aplikace v kogeneračních jednotkách. [11]

2.1.4 Palivové články s tavenými uhličitany (MCFC)

Tento typ palivového článku využívá jako elektrolyt taveninu směsi alkalických uhličitů (Li, Na, K), která je fixovaná v matrici tvořenou LiAlO_2 . Provozní teplota je mezi 600 až 650 °C. Výhodou je, že se nemusí používat drahé katalyzátory. Palivo nemusí být příliš čisté, protože v palivovém článku dochází k vnitřnímu reformingu, který také zvyšuje účinnost článku. Palivem je tedy plyn z parního reformingu fosilních paliv a bioplynu a jako oxidační činidlo slouží vzduch. Tyto palivové články poskytují možnost využití v elektrárnách a kogeneračních jednotkách. [11]

2.1.5 Palivové články s tuhými oxidy (SOFC)

Je zde použit pevný elektrolyt, kterým je keramická membrána na bázi ZrCO_2 stabilizované Y_2O_2 . Není zde nutnost použití drahých katalyzátorů. Pracovní teplota tohoto palivového článku je od 800 do 1000 °C. [11]

Další výhodou je, že reakční produkty mohou expandovat v turbíně, a tím dojde ke zvýšení účinnosti. Jako palivo slouží zemní plyn, bioplyn a plyn z parního reformingu fosilních paliv. Oxidačním činidlem je vzduch. I tento typ je možno uplatnit v kogeneračních jednotkách a elektrárnách. [11]

2.1.6 Palivové články s polymerickým elektrolytem (PEFC)

Tento palivový článek podává vysokou výkonovou hustotu. Jeho cena je nízká a stejně jako u SOFC je zde použit pevný elektrolyt. Elektrolytová membrána zjednodušuje výrobní proces, dále také redukuje korozi a poskytuje větší životnost. PEFC pracuje při nízké teplotě a poskytuje okamžitou reakci ke změnám požadavku na elektřinu. Elektrolyzér článku využívá základní kationtovou výměnu v polymerové membráně. Základní článek se skládá z polymerové membrány vedoucí protony, perfluorid kyseliny sulfonové, vložený mezi dvěma platinou impregnovanými pórovitými elektrodami. Na zadní části elektrody se nachází povlak s nesmáčivou látkou teflon. [7]

2.2 Palivové články v drobných, přenosných zařízeních

V posledních letech je značný zájem o malé, přenosné elektronické zařízení s integrovanou dodávkou energie, jako jsou například mobilní telefon, notebook a videokamera. Tato zařízení obvykle pracují s bateriemi nebo akumulátory, které jsou závislé na síti. Podstatným zvýšením nezávislosti na síti by se mohlo docílit aplikací palivových článků PEFC do těchto zařízení. Také PEMFC má vysoce flexibilní výkon, funkci a design. Ideálním palivem, pro mobilní elektronické drobné spotřebiče vybavené systémy PEMFC, by byl čistý vodík. Použitím PEMFC by byla produkována pouze voda.

Uplatnění v elektronice nacházejí přenosné palivové články zejména proto, že mezi doplněním paliva vydrží minimálně pětkrát déle než klasické baterie. Dnes již mohou konkurovat také svými rozměry a hmotností. Již brzo budou aplikovány v malých, ručních přístrojích, ale také v přenosných generátorech s výkonem 1 až 4 kW. [7]



Obr. 2.3 Využití palivového článku jako externí nabíječky pro mobilní telefony a příslušenství [13]

Nejefektivnějším způsobem napájení mini palivových článků PEFC čistým vodíkem je přímo z uskladňovacího zařízení. Pro přenosné aplikace je vhodnou variantou uskladnění za vysokého tlaku, ačkoli zde musí být dodržena bezpečnostní opatření. Nejatraktivnější forma uskladnění vodíku je v karbonových vláknech, ovšem ta se nachází ve fázi výzkumu.

Mini elektrolyzátor vodíku může zajistit natankování doma, v kanceláři, popřípadě jinde. Dále by mohla být také použita distribuční síť výměny prázdných uskladňovacích zařízení, která by byla realizována na železnici, v závodech, na letištích apod. [7]



Obr. 2.4 Mini elektrolyzátor [13]

2.3 Mobilní využití vodíku

Palivový článek s vodíkovým palivem je vhodnou alternativou zásobníku energie elektrovozidla. Jejich dokonalé využití je přímo v automobilním průmyslu, protože tato technologie umožňuje výrobu vozidla s nulovými emisemi. Vozidlo poháněné palivovým článkem není odkázáno na fosilní paliva. Účinnost takového zařízení je téměř dvojnásobná než účinnost spalovacího motoru.

Aplikace použití palivového článku je nejvíce podnětná v automobilovém průmyslu. V automobilu se uloží větší množství vodíku s ohledem na dosažitelný prostor. Tohoto cíle je možné dosáhnout správnou technologií uskladnění ať již kapalného nebo plyného vodíku. Pro dojezd 500 až 600 km bude vyžadováno zhruba 5 kg vodíku uloženého ve vozidle.

Vodík bude využíván jako pohonná látka pro spalovací motory i palivové články generující elektrickou, mechanickou a tepelnou energii. Spalovací motory mohou spalovat vodík stejným způsobem jako benzín či zemní plyn. Elektrochemické reakce v palivovém článku jsou účinnější než motory s vnitřním spalováním.

Palivové články, které jsou využívány pro pohon silničních vozidel, prochází v poslední době intenzivním výzkumem. V této oblasti pracují téměř všichni významní světoví výrobci automobilů. Cílem jsou především technologické aspekty a zlepšení životního prostředí. [7]

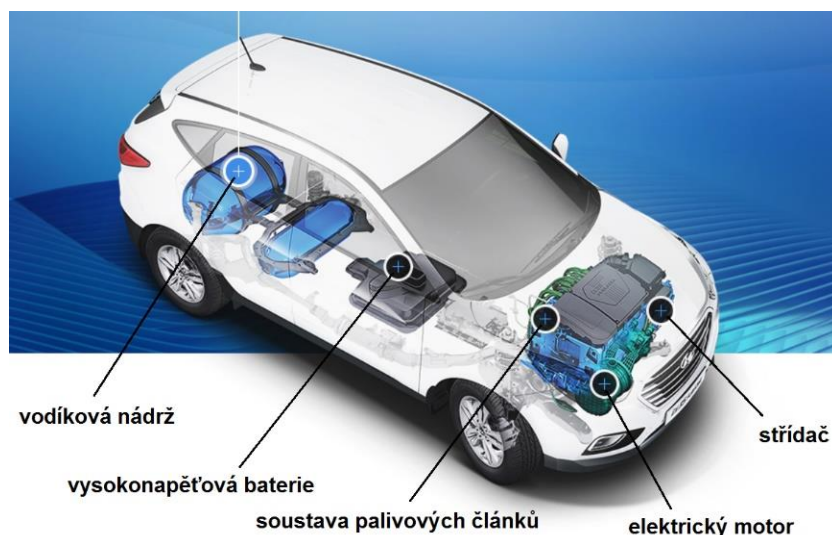
2.3.1 Osobní automobil

Prvním sériově vyráběným osobním automobilem využívající vodíkový palivový článek se stal v roce 2013 Hyundai ix35 Fuel Cell. Tato čtvrtá generace vozidla má dojezd 594 km na jednu nádrž paliva. Natankování plné nádrže trvá pouhé tři minuty. Maximální výkon palivového článku je 100 kW. Neprodukuje žádné škodlivé emise. Jediné, co odchází z výfuku je voda. Vodík je v nádrži skladován při tlaku 70 MPa, kapacita nádrže je 5,63 kg. Motor je dokonale tichý. [14]



Obr. 2.5 Hyundai ix35 Fuel Cell [14]

Hlavními částmi vozidla jsou soustava palivových článků, elektrický motor, baterie, vodíková nádrž a střídač¹. Vozidlo podstoupilo spoustu bezpečnostních testů např. požární testy, crash testy i testování vodíkové nádrže. Prokázalo vynikající bezpečnostní výkony, protože nedocházelo k poškození vodíkové nádrže ani k úniku vodíku. V interiéru vozidla se nacházejí čtyři strategicky umístěné vodíkové senzory, které slouží k varování proti případnému úniku vodíku. [14]



Obr. 2.6 Schéma umístění součástí [14]

¹ Střídač je elektrický přístroj, který převádí stejnosměrný proud na střídavý. V tomto konkrétním případě převádí stejnosměrný proud ze soustavy palivových článků na střídavý, který pohání elektrický motor. Dále také řídí otáčky a točivý moment. [14]

2.3.2 TriHyBus

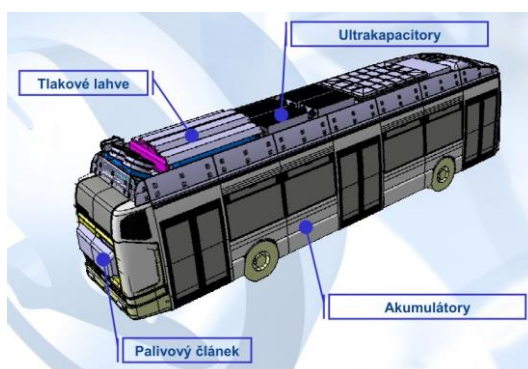
Tato zkratka je odvozena z anglického názvu Triple Hybrid Hydrogen Bus. Jedná se o prototyp vodíkového autobusu, který byl vyvinut a realizován konsorciem pod vedením ÚJV Řež, a.s.

Koncepce TriHyBusu vychází z trolejbusu Škoda Electric. Hlavním zdrojem elektrické energie je membránový palivový článek (PEMFC) o výkonu 50 kW. Lithium-iontové trakční baterie a ultrakapacitory jsou využity jako sekundární zdroje. Stlačený vodík slouží jako palivo tohoto autobusu, kterého je při plném natankování asi 20 kg. Je uskladněn ve střešní nástavbě autobusu ve čtyřech vysokotlakých kompozitních nádobách o celkovém objemu 820 l. Maximální plnicí tlak je 35 MPa. [9]



Obr. 2.7 TriHyBus [9]

Řídicí systém, který optimalizuje tok energie ze všech tří zdrojů, také umožňuje účinnou rekuperaci energie do sekundárních zdrojů, např. při jízdě z kopce. Dále umožňuje její opětovné využití v energeticky náročných režimech – situace při rozjezdu nebo jízda do kopce. [9]



Obr. 2.8 Schéma TriHyBusu [9]

V autobuse je umístěno MMI rozhraní, které sdružuje ovládací, vizualizační a bezpečnostní funkce. Na obrazovkách v prostoru pro cestující je populární formou vysvětlena podstata funkce všech zastoupených dílčích technologických celků a způsob jejich vzájemné spolupráce. [9]

2.3.3 Vodíková tramvaj 27T

Jedná se o první prototyp vodíkové tramvaje světa. Čínská tříčlánková tramvaj 27T je vyrobena podle technologií Škoda Transportation. Pohon zajišťuje 16 synchronních motorů s permanentními magnety. Využívá mobilní PEMFC vodíkové palivové články.

Podle údajů při maximální rychlosti 70 km/h činí dojezd tramvaje kolem 100 km a tankování vodíku u plnicí stanice netrvá déle než tři minuty. Instalovaný blok mobilních článků může dosáhnout výkonu až 200 kW, přitom zaručená životnost článků je 20 000 provozních hodin. Články pracují tiše a jediným produktem jejich provozu jsou vodní kapky a odvětrávaná pára. Testovaná jednotka splňuje nejprísnejší bezpečnostní normy. [15]



Obr. 2.9 Vodíková tramvaj 27T [15]

2.4 Vytápění domů

Palivový článek se stává zdrojem nejen elektrické energie, ale také odpadního tepla. Požadavkem na energetický systém využívající právě tyto články je možnost využití vznikajícího tepla. Toto teplo je schopné produkovat páru, ohřívat vodu anebo může být přeměněno na elektřinu pomocí plynové turbíny či parního cyklu.

SOFC palivové články, které pracují při teplotách kolem 1000 °C, jsou schopny vyprodukovat páru o teplotě 540 °C, což je dostačující teplota na provoz parního cyklu. Nevýhodou takto získaného tepla či páry je, že využití tepelné energie je ekonomicky výhodné až od jednotek určité velikosti.

Technicky, ekonomicky a ekologicky rozumnou možností je použití kogenerace, pro účinné užívání fosilní a obnovitelné energie. Kogenerace je účinnější než oddělená výroba obou energií. Může dosáhnout celkové účinnosti až 90 %.

Průmyslová kogenerace využívá palivových článků v části elektrárny, přestože hlavním zdrojem zůstává například uhlí. Ve světě bylo instalováno okolo 600 těchto systémů. Jde o jednotky s výkonem kolem 200 kW pro napájení výrobních hal, kancelářských prostor apod. Menší jednotky o výkonu 5 až 13 kW se využívají k vytápění rodinného domu. PEMFC systém je vybavený parní reformací zemního plynu. [7]

2.5 Další využití

2.5.1 Uplatnění v metalurgii

Použitím vodíku jako redukčního činidla při výrobě oceli lze získat prakticky bezuhlíkovou ocel a celý proces je bez tvorby exhalátů. Toto bezuhlíkové železo může být základní surovinou na výrobu speciálních ocelí a slitin.

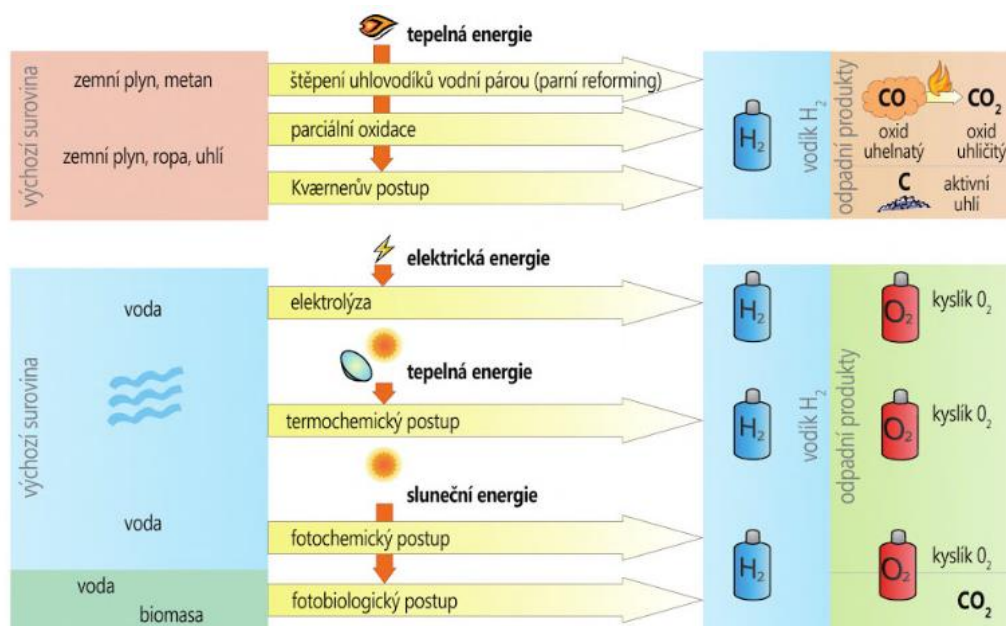
Redukčním činidlem může být čistý vodík nebo směs $\text{CO} + \text{H}_2$. Jedná se o syntézní plyn vznikající z parního reformingu metanu. Ovšem teploty potřebné k redukci železa lze dosáhnout pouze v případě přímé redukce vodíkem. [6]

2.5.2 Výkyvy odběru elektrické energie

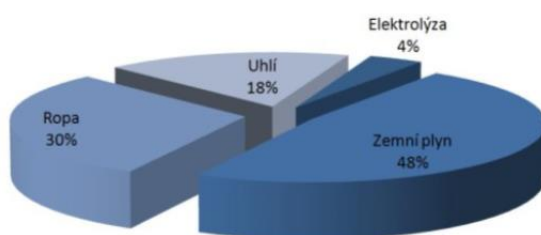
Vodík je univerzálním nosičem energie. Například elektrická energie získaná ze solárních zdrojů lze do vodíku akumulovat s vysokou účinností. Mohl by se tedy uplatnit i při vyrovnávání výkyvů mezi špičkovým a mimošpičkovým odběrem elektrické energie podobně jako přečerpávající vodní elektrárny. [10] Podrobněji je tato problematika rozebrána v kapitole 4.2 – regulace výkonu elektrolýzy.

3 VÝROBA VODÍKU

Vodík je významným vedlejším produktem nebo součástí plynů odcházejících z rafinerií, koksáren a elektrochemických výrob. Za perspektivní postupy výroby se považuje elektrolýza vody, termické štěpení vody a zplyňování odpadní biomasy. V současné době je většina vodíku vyráběna parní reformací ze zemního plynu. Ovšem z pohledu životního prostředí a ochrany klimatu bude mít dlouhodobě smysl, bude-li vodík vyráběn pouze z obnovitelných zdrojů energie. Mezi které se řadí např. solární či větrné zdroje, při kterých se vodík vyrábí bez škodlivých emisí. Těchto podmínek, podle scénáře Evropské Unie, bude dosaženo nejdříve po roce 2030. [7]



Obr. 3.1 Postupy výroby vodíku [5]



Obr. 3.2 Rozložení zdrojů, z nichž se v současné době získává vodík [16]

3.1 Výroba vodíku z fosilních paliv

Velmi rozšířeným systémem výroby vodíku je parní reformace², při které se jako palivo využívá zemní plyn nebo lehčí uhlovodíkové frakce. Proces probíhá na niklových katalyzátorech a vyžaduje odsířenou surovinu. Teplo, potřebné na průběh endotermické reakce, se dodává spalováním fosilních paliv. [7]

² „Parní reformace je proces, při němž dochází ke konverzi uhlovodíků na směs vodíku, kyslíčnicku uhelnatého, kyslíčnicku uhličitého a metanu.“ [28]

Technická výroba na základě fosilních paliv a vody může být provedena v principu třemi metodami: [7]

- chemické procesy z uhlí
- petrochemické procesy
- elektrochemické procesy

Vodík z uhlí se vyrábí především podle Koppersovy-Totzekovy metody, která probíhá za normálního tlaku. Jde o autotermické procesy, přičemž vyšší teploty se dosahuje použitím kyslíku, čímž se zvýší i koncentrace vodíku v generovaných plynech.

Pro velkou technickou výrobu mají v současnosti význam jen petrochemické procesy. Největší podíl výroby ze syntetického plynu má parní reformace uhlovodíků. Jestliže se použije na metan bohatý zemní plyn, je obsah vodíku obzvláště vysoký.

Elektrochemické procesy vedou k technické elektrolýze vody, HCl nebo HF přímo na výrobu vodíku. Nebo nepřímo, chemickou sekundární reakcí např. chloralkalická elektrolýza pomocí rtuti. V těchto případech, mimo elektrolýzy vody, je vodík jen vedlejším produktem. [7]

3.2 Výroba vodíku z nefosilních paliv

V rámci vodíkové energetiky se uvažují také způsoby výroby, které nejsou závislé na zdrojích fosilních paliv. Jedinými surovinami jsou voda a elektrická energie.

Jedná se především o způsoby výroby vodíku:

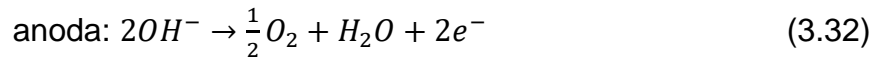
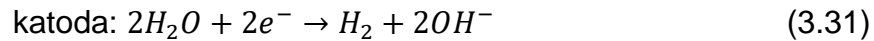
- elektrolýzou
- termochemickým štěpením vody
- využitím energie záření

Jednotlivé způsoby se mohou vzájemně kombinovat. Nejlepší volbou proudu pro elektrolýzu vody je z obnovitelných zdrojů elektrické energie. [7]

3.2.1 Elektrolýza

Elektrolýza vody patří mezi nejstarší metody, které se v průmyslu používaly na výrobu vodíku. Od začátku 20. století se příliš nevyvíjela, ale impuls pro další vývoj dal kosmický a vojenský výzkum. Právě tento výzkum posunul hranice našeho poznání v oblasti elektrodových procesů na konstrukci palivových článků, což je inverzní děj elektrolýzy vody. Tyto zkušenosti nacházejí uplatnění při vývoji a produkci, dnes i komerčních elektrolýzérů vody. Elektrolýza vody je děj, při kterém se na katodě uvolňuje vodík, na anodě kyslík, spotřebovává se voda a elektrická energie. [6]

Jako elektrolyty se nejčastěji využívají roztoky hydroxidu draselného nebo sodného. Reakci na elektrodách lze vyjádřit rovnicemi: [6]



Při elektrolýze vzniká dvojnásobné množství vodíku než kyslíku. Podle Faradayových zákonů platí pro množství vyloučeného vodíku a kyslíku následující vztahy:

$$M_{H_2} = I * \frac{\tau}{2 * F} \quad (3.33)$$

$$M_{O_2} = I * \frac{\tau}{4 * F} \quad (3.34)$$

I – proud protékající elektrolýzou [A]

τ – doba trvání elektrolýzy [s]

F – Faradayův náboj (96 487 C) [C]

Minimální množství energie, které je potřeba na rozklad jednoho molu vody, je dané hodnotou ΔG^3 . Platí vztah ekvivalence:

$$\Delta G = 2 * F * E_{rov} \quad (3.35)$$

E_{rov} – rovnovážné napětí kyslíko-vodíkového článku [V]

F – Faradayův náboj [C]

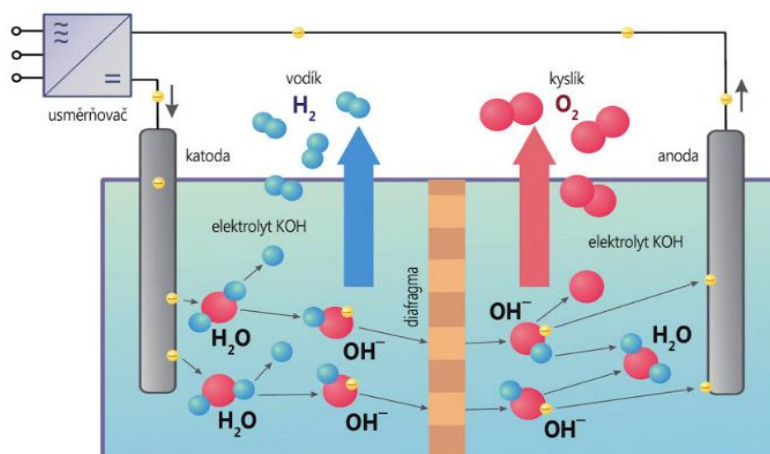
Při rovnovážném napětí kyslíko-vodíkovém článku mají elektrodové reakce v obou směrech stejnou rychlost. Číselné vyjádření napětí při teplotě 298 K (25 °C) vychází ze vztahu: [6]

$$E_{rov} = \frac{G_{298 K}}{2 * F} = \frac{237\,000}{2 * 96\,487} = 1,229 V \quad (3.36)$$

Pro elektrolytický rozpad podle rovnice (3.32) existují tři základní průběhy:

- **vodní elektrolýza s alkalickým kapalným elektrolytem** – používají se porézní azbestové membrány k oddělení katodového a anodového prostoru, které zabraňují míšení produktů vodíku a kyslíku. [7]

³ ΔG – změna Gibbsovy energie (změna „volné entalpie“) [6]



Obr. 3.3 Princip alkalické elektrolýzy [5]

- **elektrolýza s pevným polymer-elektrolytem** – elektrolytem je iontová výměnná membrána vodící protony. Základem této techniky je spojení funkce membrány iontové výměny s funkcí separátu a elektrolytu v článku. Tato technika může být provozována při vyšší proudové hustotě, protože se vyznačuje velmi stabilními a aktivními elektrodami s nepatrným elektrickým odporem membrány. [7]
- **vysokoteplotní parní elektrolýza** – pracuje při teplotě 700 až 1000 °C. Je založena na keramickém vodiči kyslíku, který podobně jako u membránové techniky slouží jako separátor a elektrolyt. Voda je přivedena na katodovou stranu ve formě páry, kde tvoří při elektrolytickém rozpadu směs vodíku a páry, přičemž keramická anoda transportuje ionty O^{2-} . [7]

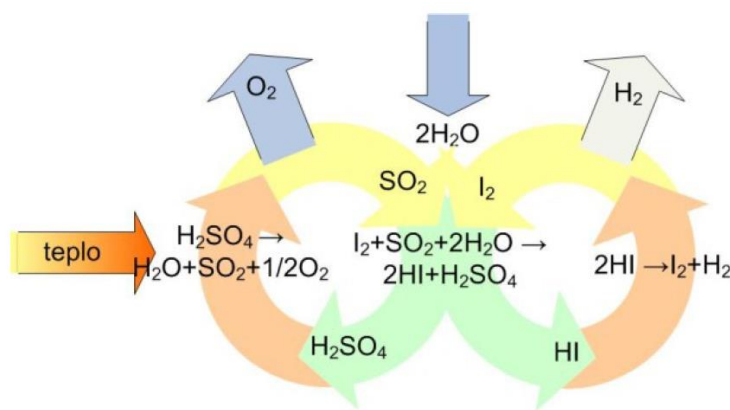
3.2.2 Termochemické štěpení vody

Při tomto procesu je voda rozdělena na kyslík a vodík pomocí série chemických reakcí, které jsou iniciovány teplem. V případě hybridních cyklů teplem a elektrickou energií. Jedná se o uzavřené cykly⁴. Vstupní surovinou je voda a výsledným produktem vodík a kyslík.

Předním kandidátem levné a účinné výroby vodíku pomocí jaderné energie je siřičito-jodový termochemický cyklus. Vstupní surovinou je voda a vysokopotenciální teplo. Výstupními surovinami jsou kyslík, vodík a nízkopotenciální teplo. Vstupní suroviny jsou za provozních teplot tekuté.

Při 950 °C je účinnost celého výrobního cyklu 50 %. S dalším nárůstem teplot roste i účinnost cyklu. Výhodou je, že oproti elektrolýze má cyklus vyšší účinnost, protože nedochází ke ztrátám při výrobě elektrické energie. Nevýhoda spočívá v požadavku vysokých vstupních teplot a agresivitě kyseliny sírové a jodovodíkové. Což vede k vysokým nárokům na chemickou odolnost použitých materiálů. [16]

⁴ Při uzavřeném cyklu jsou použité chemické látky v průběhu reakcí recyklovány a znovu vstupují do procesu. [16]



Obr. 3.4 Principiální znázornění siřičito-jodového termochemického cyklu [16]

3.2.3 Využití energie záření

Dalším možným způsobem výroby vodíku je využití energie záření, např. slunečního, intenzivního RTG záření, ionizujícího apod. Využití slunečního záření jako primárního zdroje je předmětem výzkumu. Výroba v této kombinaci představuje možnost univerzální akumulace tohoto druhu primární energie. V mnohých případech se uvažuje o nepřímé účasti záření na konverzi (zprostředkování přes elektrolýzu nebo termochemické cykly). Přímá účast záření na konverzi energie na vodík přináší svoje specifika a výzkum v této oblasti dosáhl mnoho zajímavých výsledků. Ovšem z hlediska vysokých energetických toků, které jsou potřeba pro tento typ využití, nepředstavuje sluneční energie v našich klimatických podmínkách významnou složku. [6]

3.2.4 Výroba vodíku z biomasy

- **Zplynování biomasy**

Zplynování umožňuje transformovat méně hodnotná paliva na plynou formu, která lze použít na další energetické účely. Procesní teplota se pohybuje od 800 °C do 1200 °C. Vstupní surovina ovlivňuje složení produkovaného plynu. Biomasa je zplyňována kyslíkem a vodní párou. Zplyňovací médium je ojediněle obohaceno o CO_2 . Plyn je dále dočišťován absorpčními nebo vypíracími procesy. Dosažená čistota vodíku vyrobeného z biomasy je až 95 %. [17]

- **Tmavá fermentace**

„Jedná se o fermentační konverzi organického substrátu na biovodík, jež je způsobena rozmanitou skupinou bakterií, využívající multienzymové systémy podobné aerobní přeměně.“ [16] Potravinářský odpad s vysokým obsahem sacharidů je ideální surovinou. Produktem fermentace je vodík a CO_2 . Dobou zdržením reakčních produktů ve fermentoru je řízen výtěžek vodíku. [17]

- **Mikrobiální elektrolytický článek**

Jedná se o články, které využívají elektrochemické hydrogenace k rozkladu biologického materiálu na vodík. Do procesu vstupuje surovina a elektrická energie a vystupuje čistý vodík. Článek se skládá ze dvou elektrod, které jsou umístěny v anaerobním prostředí. Na elektrody je přiváděno slabé elektrické napětí. Na anodě dochází k rozkladu organického materiálu vlivem mikroorganismů. Při tomto procesu vznikají protony, elektrony a oxid uhličitý. Protony procházející membránou ke katodě se slučují s elektrony a kyslíkem za vzniku vody. Čistota produkujícího vodíku je až 99,5 % a celý proces pracuje s přijatelnou energetickou účinností. Další velkou výhodou této technologie je použití široké škály biologického odpadního materiálu. [17]

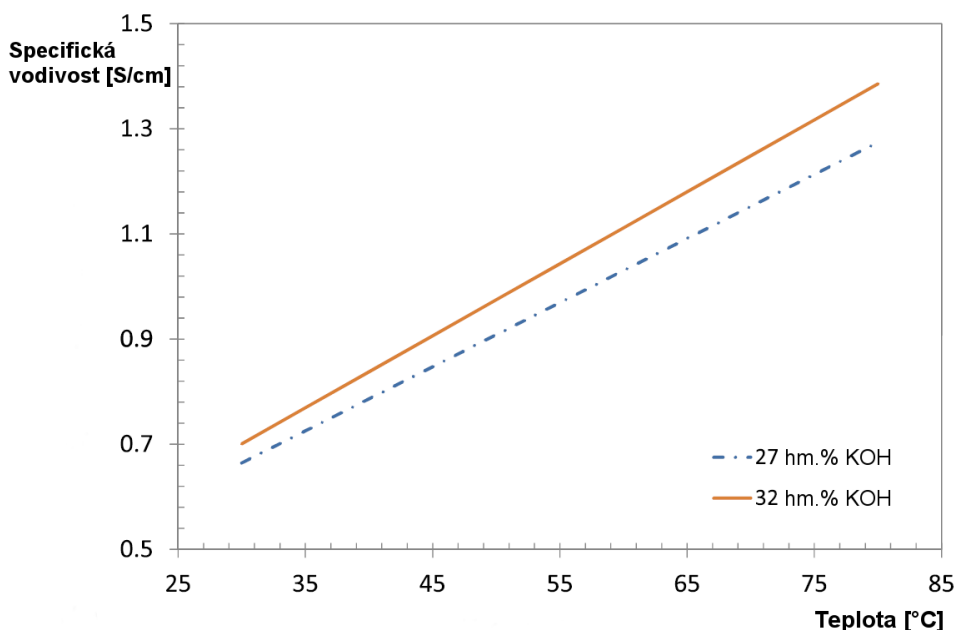
4 ZVYŠOVÁNÍ ÚČINNOSTI A REGULACE VÝKONU ELEKTROLÝZY

4.1 Faktory ovlivňující účinnost elektrolýzy

Faktorů ovlivňující účinnost elektrolýzy je celá řada. Jde především o teplotu, koncentraci elektrolytu, tlak, velikost proudu, zapojení elektrolýzérů, napětí, vzdálenost a materiál elektrod apod. Vhodnou kombinací těchto faktorů lze dosáhnout ideální účinnosti. Je snaha, aby tento typ výroby vodíku byl co možná nejefektivnější. Proto se stále hledají nové způsoby zvyšování efektivnosti. [18]

4.1.1 Teplota

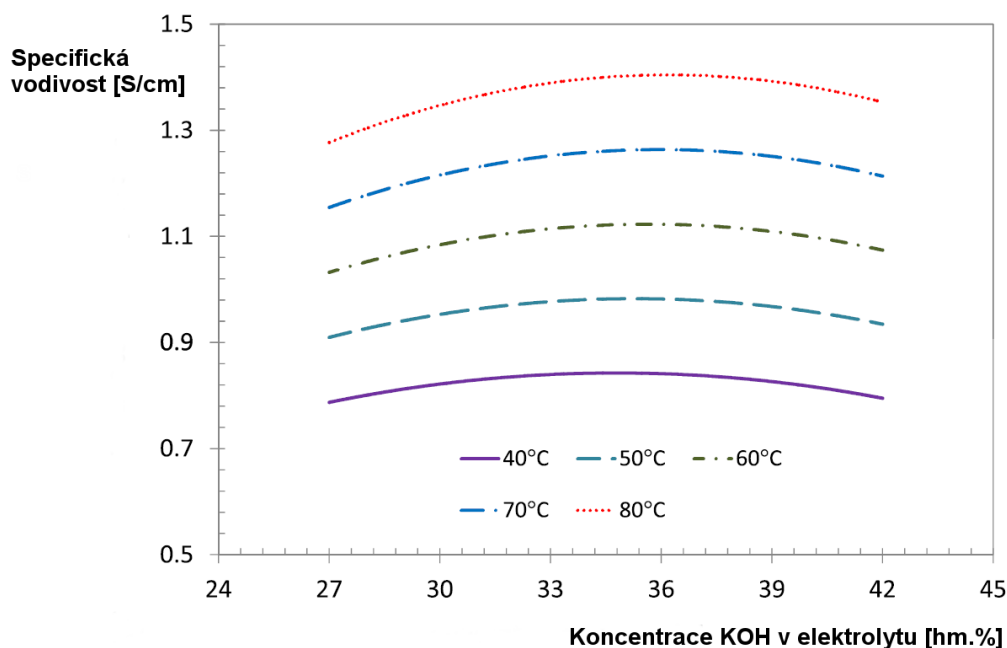
Teplota má jeden z největších vlivů na účinnost. Elektrolytický proces je mnohem efektivnější se zvyšující se teplotou. Důvodem tohoto chování jsou termodynamické vlastnosti molekuly vody. Dále také fakt, že iontová vodivost a povrchová reakce elektrolytu rostou s teplotou. Vysokoteplotní elektrolýza vyžaduje méně energie k dosažení dané proudové hustoty v porovnání s procesem při nízké teplotě. Ovšem stálost, mechanické a fyzikální vlastnosti těchto systémů při vysoké teplotě jsou stále problémem pro výrobce a návrháře průmyslových a komerčních elektrolýzérů. [18]



Obr. 4.1 Graf závislosti specifické vodivosti na teplotě [19]

4.1.2 Koncentrace a kvalita elektrolytu

Kyseliny dokáží změnit nevodivou povahu destilované vody. Tyto sloučeniny mají velký snižující vliv na přepětovou hodnotu elektrolýzérů, protože zlepšují iontovou vodivost vodné sloučeniny elektrolytu. Nicméně úroveň koncentrace kyselých a alkaliických roztoků je omezena z důvodu vysokého korozního chování. V elektrolýzérách se velmi často používá 25% až 30% vodný roztok KOH. [18]



Obr. 4.2 Graf závislosti specifické vodivosti na koncentraci KOH v elektrolytu [19]

Na druhou stranu je známo, že elektrokatalytický výkon elektrolytického článku je omezený. Toto omezení především způsobí, že celkový elektrický odpor článku poroste, což znamená, že účinnost bude klesat. Proto byly představeny náhradní elektrolyty, jako jsou iontové kapaliny, ke zlepšení vodivosti a stálosti elektrolytických lázní.

Velký vliv na kvalitu elektrolytu mají nečistoty. Každá jejich existence může způsobit nežádoucí vedlejší reakce v článku. Mezi běžné nečistoty patří ionty hořčíku, chlóru a vápníku. Je spousta možností blokování nebo odlučování nečistot, ovšem tyto možnosti jsou příčinou nadměrného ohmického odporu elektrického proudového obvodu. [18]

4.1.3 Tlak

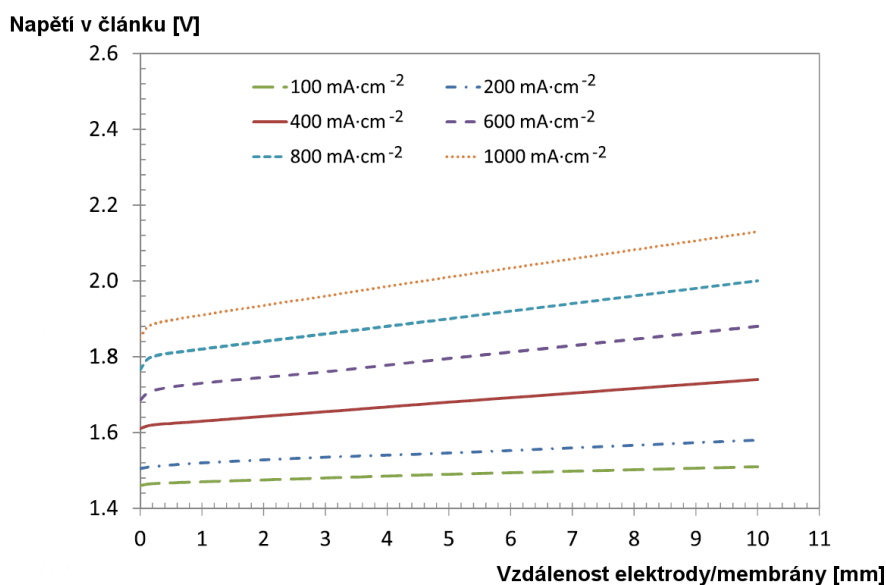
Podle výzkumů spotřebovávají, v procesu elektrolytického rozkladu, vysokotlakové elektrolyty méně energie. Hlavním důvodem bylo uvedeno, že vliv tlaku smršťuje plynové bublinky, které způsobují pokles napětí a ztrátový výkon. Kromě toho má vysoký tlak menší energetické nároky na fázi komprese produktu.

Odhaduje se, že ideální podmínky pro elektrolytickou výrobu vodíku jsou při tlaku kolem 70 MPa a teplotě 250 °C. Vysoká teplota a tlak změní také hodnotu Gibbsovy energie a entalpie elektrolytického procesu. Z tohoto důvodu je zapotřebí, při zvyšování teploty a tlaku, snížit napětí. Toto chování je více znatelné při nižších teplotách, protože bylo dokázáno, že při tlacích vyšších než 20 MPa, je nárůst napětí zanedbatelný. Při výrobě vodíku vysokotlakou elektrolýzou byl pozorován 5% nárůst účinnosti a dalších 50 % energie bylo ušetřeno v kompresní fázi. [18]

4.1.4 Vzdálenost elektrod

Byla provedena série experimentů k nalezení optimální vzdálenosti elektrod při hodnotě okolního tlaku. Použity byly elektrody slitiny Ni-Cr-Fe v 10% hmotnostním vodném roztoku KOH. Měnila se proudová hustota, teplota, vzdálenost mezi elektrodami, jejich velikost, smáčivost a sklon. Výsledky jasně ukázaly, že umístění elektrod příliš blízko u sebe vede k méně efektivnímu procesu. Tento jev je znatelnější při vyšší proudové hustotě.

Další experiment toto chování podpořil. Byl pozorován větší elektrický odpor elektrolytu v důsledku akumulace bublinek plynu v prostoru mezi elektrodami. Tato akumulace způsobí, že se proces elektrolýzy stává méně účinným. [18]



Obr. 4.3 Graf závislosti napětí v článku na vzdálenosti mezi elektrodou a membránou, při použití porézní elektrody (10% KOH elektrolyt, 100 °C a tlak okolí) [19]

4.1.5 Velikost a uspořádání elektrod

Na účinnost procesu má také vliv velikost a uspořádání elektrod. Na základě pokusů za účelem testování účinků elektrod různých velikostí bylo dokázáno, že při stejné šířce elektrod způsobí zvětšování výšky další ztrátový výkon v článku. Z důvodu akumulace bublin ve vyšších oblastech elektrod. Tyto pokusy také ukázaly, že zvýšení účinnosti může být docíleno umístěním elektrod ve svislé poloze. [18]

4.1.6 Nucení uvolnění bublin z povrchu elektrod

Každý povrch bubliny snižuje vodivost elektrolytu v důsledku způsobování poklesu ohmického napětí. Průměr bubliny závisí na hustotě proudu, teplotě a tlaku. Uvolnění bublin z povrchu elektrod a jejich rychlost odchodu z povrchu mají velký vliv na elektrický odpor lázně. [18]

Vysoká proudová hustota a nízká koncentrace elektrolytu způsobují významné snížení napětí v článku. Nucení bublin k uvolnění z elektrody, membrány a povrchu elektrolytu má za následek zvýšení účinnosti procesu.

Uvolňování se provádí pomocí ultrazvukového generátoru. V případě jeho použití je možné docílit 10 až 25 % energetické úspory. Generátor s příkonem 0,05 kW poskytuje dostatečně silné pole pro 100 kA elektrolytický článek. V tomto případě je celkový příkon systému 30 kW, proto je spotřeba elektrické energie generátoru zanedbatelná ve srovnání s příkonem samotného článku.

Další možností nuceného uvolňování bublin z povrchů je vystavit článek působení „super gravitačního pole“. Tento stav byl simulován použitím odstředivky. V průběhu celého experimentu se teplota v článku udržuje na 60 °C. Vysoké tíhové zrychlení zvyšuje rychlost proudění. Toto opatření vede ke snazšímu uvolnění bublin a rychlejšímu odchodu z povrchu elektrolytu. Výsledkem tohoto přístupu jsou nižší ohmické ztráty. Tento rozdíl je mnohem významnější při vyšší proudové hustotě. Autoři experimentu uvádějí velké zlepšení efektivitu článku. A podle jejich zprávy instalace odstředivky s nominálním výkonem 3 kW je schopna snížit příkon článku až o 51 kW, v případě použití 100 kA průmyslového elektrolyzéru. [18]

4.1.7 Materiál elektrod

Je používána široká škála materiálů elektrod. Každý kov má odlišnou úroveň elektrického odporu a korozní odolnosti. Je známo, že nejlepším materiálem elektrod je zlato nebo platina. Ovšem jejich vysoká cena omezuje využití v průmyslových a komerčních elektrolyzérech. Hliník, nikl a kobalt jsou nejčastější elektrodové materiály v alkalických lázních. Důvodem jejich použití je přijatelná cenová kategorie, odolnost vůči korozi a chemická stabilita. Dále je také vyžadována hladkost povrchu materiálu. [18]

4.1.8 Umístění a materiál membrány

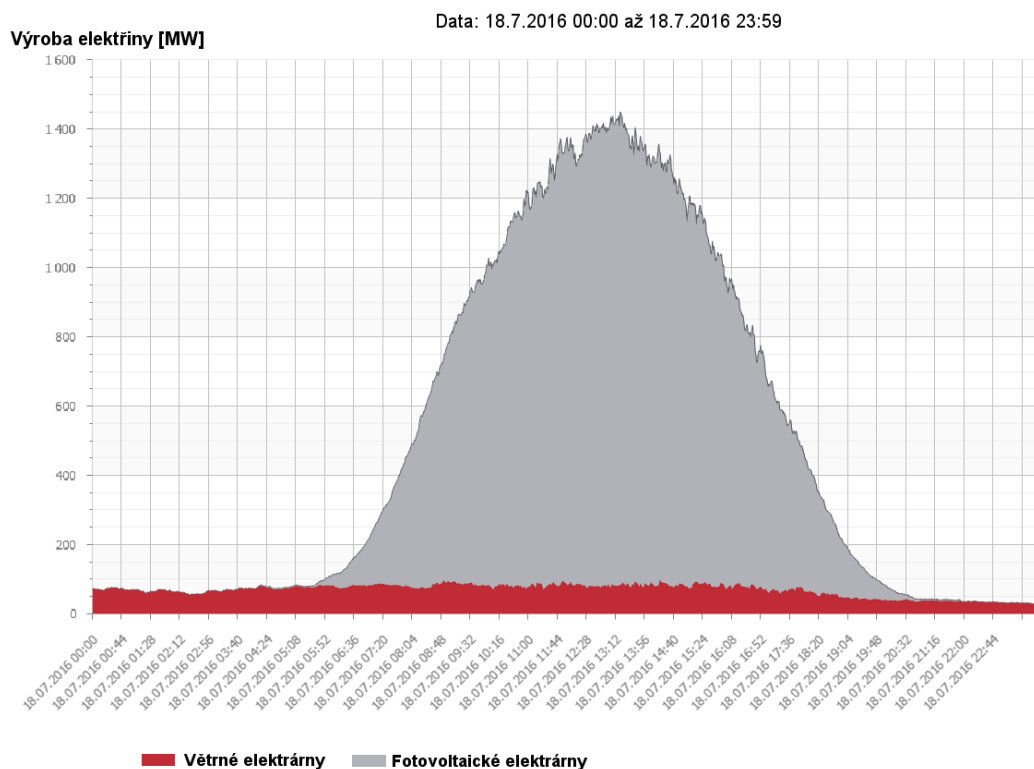
Umístění membrány v elektrolytickém článku blokuje volný pohyb hmoty a do jisté míry také pohyb iontů. Ovšem přítomnost takové bariéry zvyšuje hromadění bublinek v elektrolytu, což vede k vyššímu elektrickému odporu. Kromě toho účinný elektrický odpor membrány je často počítán tak, aby byl třikrát až pětikrát větší než odpor roztoku elektrolytu.

Její elektrický odpor závisí na různých proměnných jako je koroze, teplota a tlak. V polovině 90. let 20. století byl za nejlepší materiál membrány považován azbest vzhledem k jeho vysoké smáčivosti a porézní struktuře. Nicméně azbest je nebezpečný a toxický materiál, z tohoto důvodu se začaly hledat alternativní materiály. V současné době existují různé materiály a technologie schopné redukce negativního elektrického efektu membrán. [18]

4.2 Regulace výkonu elektrolýzy

Výroba elektrické energie pomocí fotovoltaických či větrných elektráren je velice nerovnoměrná v důsledku změn přírodních podmínek, viz obr. 4.4. Z tohoto důvodu představují tyto zdroje zátěž pro přenosovou soustavu a nepřispívají tedy k její stabilitě. [20] Dané nerovnoměrnosti je nutno regulovat. Možnosti akumulace vzniklé elektrické energie jsou formou akumulátorů, přečerpávací vodní elektrárny – akumulace ve formě potenciální energie nebo ukládání ve formě vodíku. [21]

Vodíkové technologie mohou sloužit k uskladnění energie z obnovitelných zdrojů o neustálém výkonu přímo v místě výroby pomocí elektrolýzy. Ovšem tento výkon elektrolýzérů je nutné regulovat, aby byl schopen rychle reagovat na případné změny. Takto získaný vodík lze využít jako palivo pro dopravu nebo opětovnou výrobu elektrické energie. [20]

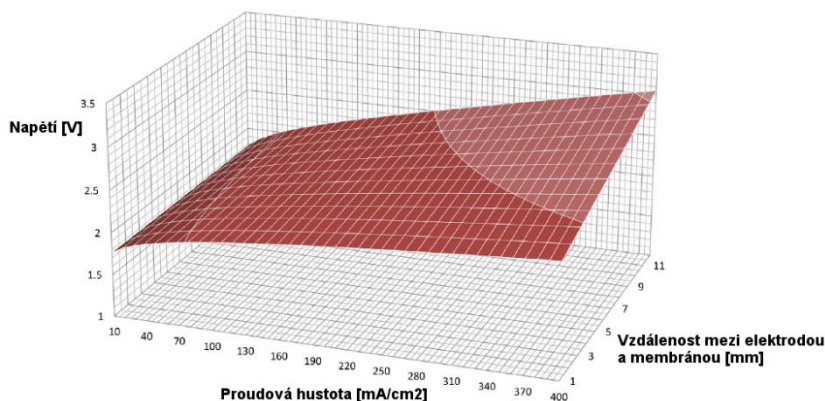


Obr. 4.4 Data výroby elektrické energie fotovoltaických a větrných elektráren na území ČR ze dne 18. 7. 2016 [22]

4.2.1 Regulace změnou rychlosti průtoku elektrolytu

Tento typ regulace se využívá v souvislosti s provozem alkalických elektrolýzérů, které pracují s energií pocházející z obnovitelných zdrojů. V takovém případě je potřeba reagovat na změny elektrického proudu, např. rozdíl proudu z fotovoltaické elektrárny při oblačném vs. slunečném dni. Vzdálenost elektrody a membrány je po sestavení elektrolýzérů fixní. Ovšem průtok elektrolytu lze nastavit v každém cyklu, podle aktuálního výstupního proudu z fotovoltaického panelu. Určení optimálního průtoku by mohlo být velkým přínosem ke stanovení kontrolních strategií v souvislosti s provozováním alkalických elektrolýzérů pracujících s energií z obnovitelných zdrojů. [19]

Tímto problémem se v roce 2014 zabýval E. Amores a spol. V případě proudové hustoty 350 mA/cm^2 a průtoku elektrolytu 5 l/min je optimální vzdálenost mezi elektrodou a membránou $0,4 \text{ mm}$. Snížení této vzdálenosti má za následek snížení napětí v článku, viz obr. 4.5, což je nežádoucí z pohledu účinnosti. Proto je snaha dosáhnout větší mezery. V jejich experimentu bylo potvrzeno, že pokud se tento proud udržuje konstantní a průtok se zredukuje na 2 l/min , zvětší se optimální vzdálenost na 1 mm . [19]

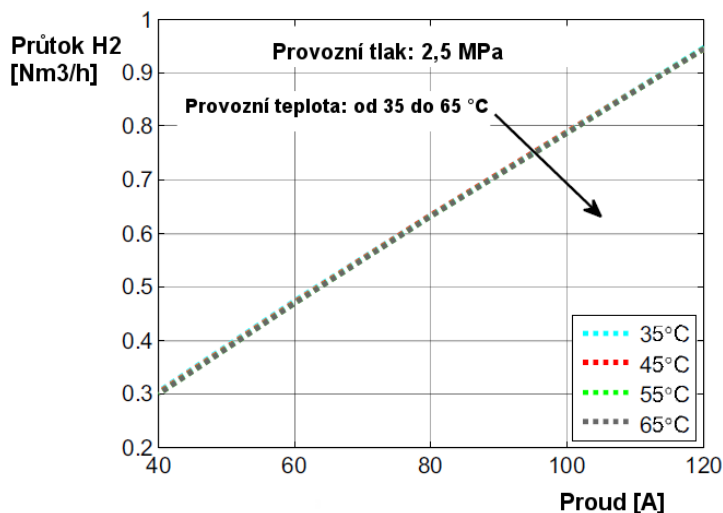


Obr. 4.5 3D graf znázorňující závislost napětí a proudové hustoty na vzdálenosti elektrody a membrány [19]

4.2.2 Regulace změnou tlaku

Byl navržen multi-fyzikální model popisující vývoj provozního napětí elektrolyzáru s přihlédnutím ke geometrickým, elektrochemickým a termodynamickým aspektům. Tento nový přístup umožňuje extrahovat proudovo-napěťové křivky. Při použití pouze strukturálních parametrů elektrolyzáru v relativně krátké době, aniž by bylo potřeba velkého množství experimentálních dat. Výsledky experimentů ukázaly minimální odchylky modelu od experimentálních dat. Relativní odchylka je menší než $0,9 \%$ pro různé provozní podmínky.

Analýza výsledků výzkumu ukazuje pozitivní vliv teploty na příkon elektrolyzáru, rychlost výroby vodíku a energetické účinnosti. To odhaluje dvě různá hlediska dopadu na provozní elektrolyzáru a systém pro výrobu vodíku. [23]



Obr. 4.6 Graf závislosti výrobní rychlosti vodíku na proudu [24]

Zvyšování provozního tlaku vyvolává snížení příkonu elektrolýzoru a rychlosti výroby vodíku o faktor, který závisí na relativním tlaku a teplotě. To také zvyšuje celkovou energetickou efektivitu, protože šetří spotřebu energie v kompresním kroku během skladování vodíku. [23]

4.2.3 Regulace připojením nebo odpojením jednotlivých článků elektrolýzoru

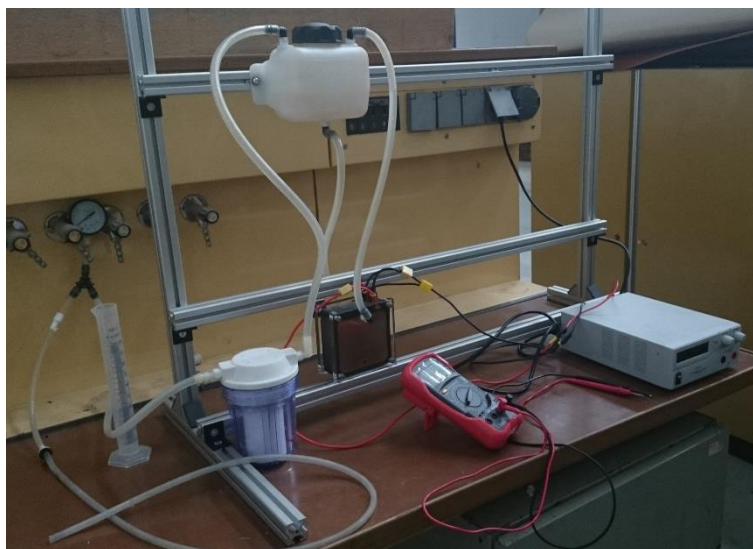
Další možností, jak regulovat výkon elektrolýzoru, je odpojení případně připojení jednotlivých článků elektrolýzoru. Velká nevýhoda tohoto typu regulace je ve složitosti konstrukce. [25]



Obr. 4.7 Komerční alkalický elektrolýzér vody H2 IGen 300/1/25 [25]

5 PRAKTICKÉ MĚŘENÍ ELEKTROLYZÉRU

Další částí práce je praktické měření elektrolýzoru. Hlavním cílem měření bylo stanovit závislost účinnosti elektrolýzy na dodávaném proudu. Měření proběhlo pomocí navržené aparatury, viz obr. 5.1. Byla zjištěna spotřeba elektrické energie a množství vyprodukovaného HHO plynu v čase. HHO plyn je směs, která obsahuje na každé dva atomy vodíku jeden atom kyslíku, je také nazýván jako Brownův plyn. [26] Na základě těchto veličin byly získány hodnoty účinnosti elektrolýzy.



Obr. 5.1 Měřicí aparatura

5.1 Sestavení měřicí aparatury

Aparatura, která byla použita na výrobu HHO plynu, je složena ze dvou částí:

- **HHO část** – jedná se o část, ve které dochází k produkci vodíko-kyslíkové směsi. Nachází se zde elektrolýzér, nádržky na odlučování a dochlazování plynu, odlučovač vodních par, jednocestný ventil, pojistky proti zpětnému prošlehnutí plamene, manometr, hadičky a zařízení na měření průtoku plynu.
- **Elektrická část** – tvoří ji elektrický zdroj a multimetr ke zjištění elektrického napětí a proudu

5.1.1 Použitá aparatura a měřící přístroje

Elektrolýzér – byl použit elektrolýzér typu „dry cell“, model DCB312 s rozměry 125x125x70 mm. Tvoří ho 16 elektrod z nerezové oceli o tloušťce 0,5 mm. Celková aktivní plocha elektrod je 1076 cm². Mezi elektrodami je těsnění z materiálu EPDM (Ethylene Propylene Diene Monomer) tloušťky 2 mm. Bočnice jsou tvořeny extrudovaným čirým plexisklem o tloušťce 11 mm.

Laboratorní váha – Explorer Pro, OHAUS EP114C. Tento typ laboratorní váhy byl použit ke zjištění hmotnosti KOH. Model váží s přesností na 0,1 mg. Hmotnost KOH sloužila k výpočtu koncentrace elektrolytu.

Laboratorní zdroj – Manson HSC-3600. Je schopen dodávat napětí v rozsahu 1–16 V a proud 0–60 A. Kroky regulace proudu a napětí jsou 0,1 V, resp. 0,1 A.

Digitální multimetr – UNI-T, typ UT55. Sloužil ke zjištění napětí na člancích elektrolyzéru, na zdroji, a také jím byl měřen protékající proud.

Úzký odměrný válec – objem 100 ml a výška 20 cm. Byl použit k určení průtoku plynu.

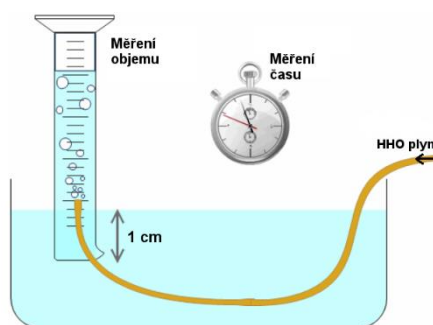
5.2 Postup a průběh měření

Z důvodu zabránění hromadění, resp. dosáhnutí koncentrace plynu na hranici výbušnosti, probíhalo měření v dostatečně velké a dobře odvětrávané hale. Je totiž nutné, aby docházelo k dostatečnému rozptýlu HHO plynu.

Aparatura byla sestavena podle obr. 5.1. Odlučovací nádrž byla naplněna 750 ml destilované vody, poté byly do ní přisypány 4 g KOH, aby vznikl elektrolyt o koncentraci 0,53 hm. %. Po vytvoření elektrolytu a jeho vpuštění do elektrolyzéru byly zapojeny svorky mezi zdrojem a elektrolyzérem, poté byl spuštěn zdroj stejnosměrného proudu. Přibližně pět minut proces elektrolýzy probíhal volně z důvodu „zaběhnutí“. Protože je důležité, aby byla dosažena homogenizace elektrolytu a stabilní produkce HHO plynu. Posléze bylo možno začít s měřením.

5.2.1 Určení množství plynu

K určení průtoku plynu byla použita jednoduchá tzv. „zvonová“ metoda. Tato metoda spočívá v tom, že se do odměrného válce, který je naplněn vodou a ponořen pod hladinu vody dnem nahoru, přivádí vyprodukovaný plyn pomocí hadičky, viz. obr. 5.2. Dojde k tomu, že plyn nahromaděný v odměrném válci začne vytlačet kapalinu, hladina vody v odměrném válci začne klesat. Byl měřen čas, za který se hladina vody ve válci změnila o určitý objem. Při každém nastavení hodnoty proudu se měření objemu opakovalo minimálně pětkrát, dále bylo počítáno s průměrnou hodnotou času, aby bylo docíleno lepší eliminace chyb vzniklých při měření času.



Obr. 5.2 Měření průtoku plynu

Pro lepší přesnost měření byl použit štíhlý odměrný válec a z bezpečnostních důvodů bylo do něj pouštěno jen malé množství plynu – 50 ml. Plyn byl nahromaděný při určitém tlaku, který závisí na hloubce ponoření odměrného válce do kapaliny. Jde tedy o součet hydrostatického a atmosférického tlaku. V případě tohoto měření byl odměrný válec ponořen vždy 1 cm pod hladinu.

Poté tlak působící na plyn vypočítáme následovně:

$$p = p_{atm} + h * \rho * g = 101\,325 + 0,01 * 998,6 * 9,81 \doteq 101\,423\,Pa$$

Kde p_{atm} je hodnota atmosférického tlaku, h – hloubka ponoření odměrného válce, ρ – hustota vody při 20 °C, g – gravitační zrychlení. Tlak působící na vyprodukovaný HHO plyn je nutné znát při výpočtu účinnosti. Objem HHO plynu je přepočítán na počet molů a ten je závislý na tlaku, objemu a teplotě.

5.2.2 Nejistoty, chyby a předpoklady měření

Je několik faktorů, které ovlivňují měřené hodnoty. Měřicí přístroje pracují s určitými třídami přesností. Metody a výpočty, které byly použity také nezaručují naprosto přesné výsledky. Lidský faktor způsobuje nedokonalou přesnost v odčítání měřených hodnot, především času. Některé faktory, z důvodu zjednodušení, zanedbáváme. Přestože bylo snahou největší možná přesnost, vždy je nutné počítat s tím, že se malé nepřesnosti při měření a výpočtech vyskytnou.

Při elektrolýze dochází ke zvyšování koncentrace elektrolytu. Mění se pH roztoku, protože se část rozloží na vodík a kyslík, ale množství KOH zůstává stejné. Dále z důvodu odporových ztrát ve vyvíječi dochází k částečnému zahřívání elektrolytu. Zvýšením koncentrace a teploty se zvyšuje i velikost proudu protékajícího elektrolytem. [24] Při každém nastavení hodnoty proudu byl měřen průtok plynu. Jedna série měření průtoku proběhla do pěti minut. Za tento krátký časový úsek se koncentrace a teplota elektrolytu zvýšily jen minimálně.

Předpoklady měření:

- Koncentrace a teplota elektrolytu je v časovém úseku měření průtoku konstantní, rovněž je konstantní elektrický proud protékající elektrolytem.
- Plyn, který vystupuje z elektrolýzéry se přechodem přes hadičky a odlučovací nádobu zchladí na teplotu okolí. Celý jeho objem tvoří čistý HHO plyn o daném tlaku (mírný přetlak 98 Pa způsobený hydrostatickým tlakem od kapaliny byl zanedbán), tedy 2/3 objemu tvoří vodík a zbytek kyslík. V plynu se nenachází vodní pára ani jiná látka v plynné formě.
- Na vznik jednoho molu vodíku je potřeba dodat elektrickým zdrojem energii o hodnotě $\Delta H = 286,03\,kJ$ (při 25 °C, 101 325 Pa). [27]

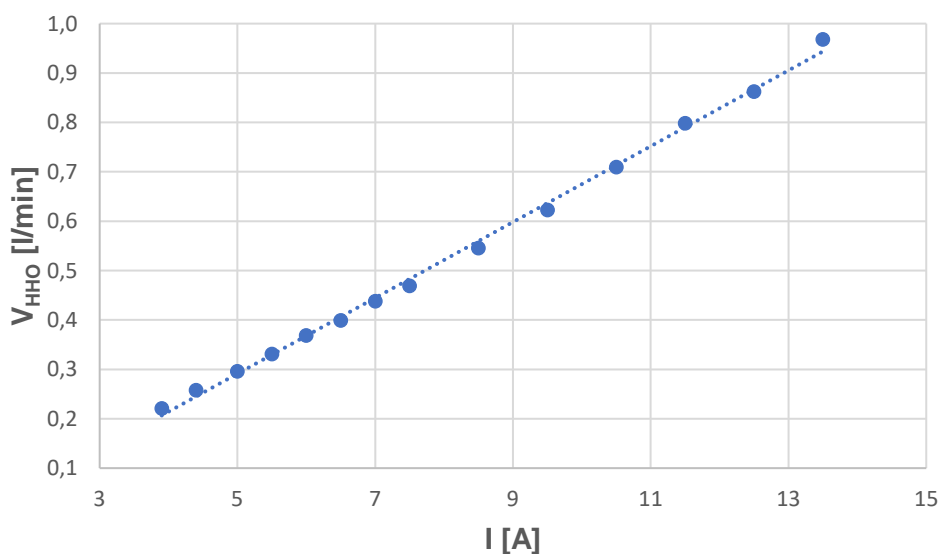
5.3 Výsledky měření

V této části jsou uvedeny výsledky praktického měření. Experiment byl realizován pro elektrolyt o koncentraci 0,53 hm. % KOH. Je zde uvedena tabulka údajů z měření, graf závislosti množství vyprodukovaného HHO plynu v čase na dodávaném proudu, viz obr. 5.3 a graf popisující účinnost elektrolýzy v závislosti na hodnotě dodávaného proudu, viz obr. 5.4.

V tabulce 2 jsou uvedeny hodnoty proudu, napětí mezi elektrodami, celkové napětí v elektrolýzáru, průměrný čas trvání elektrolýzy při daném měření, objem vyprodukovaného HHO plynu za čas a hodnoty účinnosti elektrolýzy vypočítané dle rovnice (5.55).

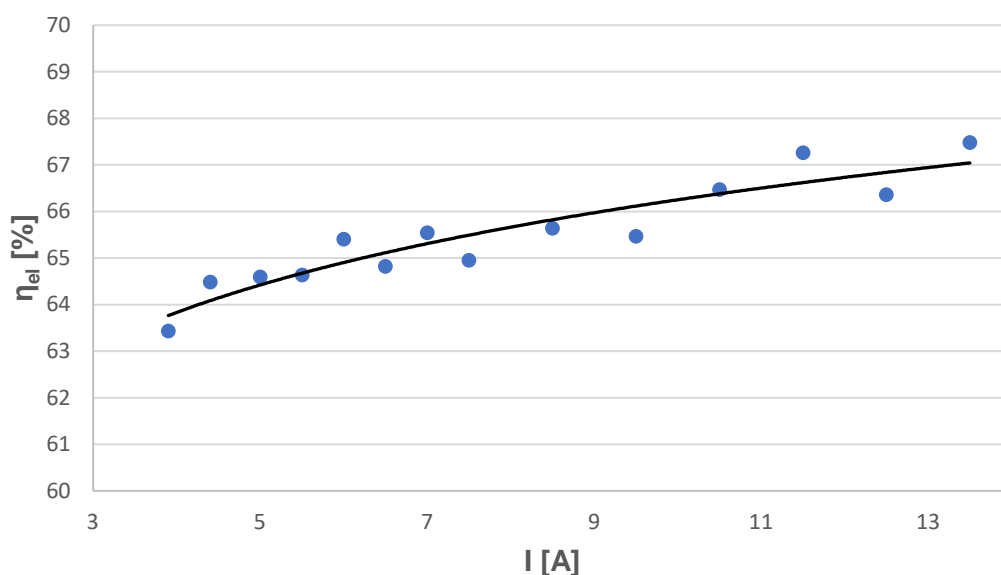
Tab. 2 – Údaje z měření

I [A]	U mezi el. [V]	U [V]	průměrný čas[s]	V _{HHO} [l/min]	η _{el} [%]
3,9	2,26	11,6	13,58	0,2209	63,44
4,4	2,26	11,8	11,64	0,2577	64,49
5,0	2,28	11,9	10,14	0,2959	64,60
5,5	2,34	12,1	9,06	0,3311	64,64
6,0	2,34	12,2	8,14	0,3686	65,41
6,5	2,36	12,3	7,52	0,3989	64,82
7,0	2,36	12,4	6,85	0,4380	65,55
7,5	2,36	12,5	6,40	0,4688	64,95
8,5	2,38	12,7	5,50	0,5455	65,64
9,5	2,44	13,0	4,82	0,6224	65,47
10,5	2,48	13,2	4,23	0,7092	66,48
11,5	2,50	13,4	3,76	0,7979	67,26
12,5	2,51	13,5	3,48	0,8621	66,36
13,5	2,52	13,8	3,10	0,9677	67,48



Obr. 5.3 Graf závislosti produkce objemu HHO plynu na dodávaném proudu

Z obr. 5.3 vyplývá, že objem vyprodukovaného HHO plynu roste lineárně s rostoucí hodnotou dodávaného proudu.



Obr. 5.4 Závislost účinnosti elektrolýzy na dodávaném proudu

Z obr. 5.4 vyplývá, pro dané parametry a předpoklady měření, že při zvyšující se hodnotě proudu roste i účinnost elektrolytického procesu. Naměřené hodnoty jsou proloženy logaritmickou funkcí. Výchyly od stále stoupající závislosti jsou dány nepřesnostmi při měření průtoku. Měřením bylo dokázáno, že regulace výkonu elektrolýzy je také možná změnou hodnoty dodávaného proudu. Tento typ regulace lze použít v případě využití proudu např. z fotovoltaických elektráren. Možnosti zvýšení efektivity procesu elektrolýzy jsou popsány v kap. 4.1.

5.4 Návrh na vylepšení a využití

Vylepšení měřicí aparatury lze docílit přesnějším měřením průtoku HHO plynu v čase. Tohoto může být dosaženo přidáním průtokoměru. Další možností je použít elektrolýzátor obsahující membrány, kterými lze oddělit H_2 a O_2 přímo v elektrolýzátoru. Produkovaným plynem by tedy byl čistý vodík.

Jednou z možností, jak vyprodukovaný HHO plyn využít, je použití za účelem snížení spotřeby paliva v benzínových motorech. V citované práci je navrženo zařízení generující HHO plyn, které je instalováno v prostoru spalovacího motoru automobilu. Zařízením lze také dosáhnout úspory paliva, nižší teploty výfukových plynů a snížení znečištění. [26] HHO plyn není výhodné skladovat, ale další vhodnou možností využití je případné okamžité spalování. V případě produkce čistého vodíku jsou v kapitole 2 popsány možnosti jeho využití.

5.5 Výpočet účinnosti výroby vodíku elektrolýzou

Účinnost elektrolýzy vody lze vypočítat jako podíl chemické E_{ch} a elektrické energie E_{el} potřebné na vyloučení vodíku:

$$\eta_{el} = \frac{E_{ch}}{E_{el}} \quad (5.51)$$

Chemická energie potřebná na vyloučení vodíku elektrolýzou je dána vztahem:

$$E_{ch} = n * \Delta H_{298}^{\circ} \quad (5.52)$$

kde n – množství vyloučeného vodíku [mol]

$\Delta H_{298}^{\circ} = 286\,030 \text{ J/mol}$ – hodnota molární entalpie rozkladu čistého vodíku při 298 K (25 °C) a 101 325 Pa [26]

Množství vyloučeného vodíku v molech n při daném tlaku a teplotě se vypočítá ze stavové rovnice ideálního plynu:

$$n = \frac{p*V}{R*T} \quad (5.53)$$

kde p – tlak působící na plyn [Pa]

T – teplota plynu [K]

V – množství vyloučeného vodíku [m³]

R – univerzální plynová konstanta 8,314 J*mol⁻¹*K⁻¹

Množství elektrické energie spotřebované na elektrolýzu vody lze vypočítat ze vztahu:

$$E_{el} = U * I * \tau \quad (5.54)$$

kde U – napětí na svorkách elektrolyzáru [V]

I – proud dodávaný zdrojem [A]

τ – čas trvání elektrolýzy [s]

Po dosazení vztahů (5.52), (5.53) a (5.54) do vztahu (5.51) pro účinnost elektrolýzy dostáváme: [27]

$$\eta_{el} = \frac{p*V*\Delta H_{298}^{\circ}}{R*T*U*I*\tau} \quad (5.55)$$

ZÁVĚR

Cílem bakalářské práce bylo provést rešeršní studii týkající se vlastností vodíku, jeho skladování, transportu, bezpečnosti, ekonomiky vodíkového hospodářství a vlivu na životní prostředí. Dále se zaměřit na současné možnosti využití a výroby vodíku z fosilních i obnovitelných zdrojů. Vypracovat možnosti zvyšování účinnosti a regulace výkonu elektrolytického procesu. Závěrem práce, v rámci praktického měření, stanovit závislost množství vyprodukovaného vodíku a účinnosti elektrolýzy na dodávaném proudu a ověřit, zda je možná regulace výkonu elektrolyzérů pomocí změny proudu.

Velký potenciál vidím v možnosti uskladnění vodíku do uhlíkových nanostruktur. Doporučuji aktivní výzkum v této oblasti především proto, že se jeví jako velmi příznivý a mohl by vyřešit hodně problémů týkajících se skladování vodíku, např. možnost skladování za běžné teploty a tlaku. Důsledky zmíněné nové technologie uskladnění vodíku by byly dle mého názoru nedozírné, např. při využití v automobilech. Pochopitelně je třeba dalšího materiálového výzkumu, protože mechanismy vkládání a uvolňování vodíku z nanotrubíček nejsou doposud dobře známy experimentálně ani teoreticky. Dále by bylo vhodné investovat do rozvoje vodíkové infrastruktury, s čímž souvisí i rozšiřování distribuční sítě v České republice. Bude potřeba silné politické vůle, aby bylo vodíkové hospodářství zavedeno. V případě, že budou zavedeny opatření ve formě uhlíkových daní, regulace znečišťujících emisí nebo jiné podněty upřednostňující „čistá“ vozidla. Aplikace vodíku porostou s rostoucím počtem takových podnětů.

Automobily využívající vodík jako palivo mají dle mého názoru velký potenciál. Další zkoumání a vývoj sledávám správným. Nevýhodou je prozatím vysoká pořizovací cena, ale na druhou stranu ve srovnání s automobily využívající jako zdroj energie akumulátory, mají hodně pozitiv. Hlavními pozitivy jsou především délka tankování plné nádrže vodíku a dojezd automobilu, který využívá technologii palivových článků. Proto si myslím, že právě tato technologie má větší potenciál než automobily s akumulátory. Kromě toho je zde možnost, že aktuální vysoká pořizovací cena bude s vývojem technologií klesat. Aplikaci v dalších odvětvích dopravy lze také považovat za přínosnou. Dále by bylo vhodným řešením využít palivové články v drobných přenosných zařízeních, jako jsou např. telefonní mobily nebo notebooky. Aplikace této technologie by mohla být odpovědí na problematiku zvyšování výdrže daných elektrických zařízení.

Plné výhody využití vodíku mohou být dosaženy pouze v případě, že bude produkován z obnovitelných zdrojů energie. Bylo by tedy vhodné, aby množství vyrobeného vodíku z fosilních paliv stále klesalo. Především z důvodu snížení dopadu na životní prostředí. Největší potenciál vidím v elektrolýze vody, která využívá proud z fotovoltaických nebo větrných elektráren. Také výroba z biomasy mi přijde přijatelná, především v případě tmavé fermentace nebo mikrobiálního elektrolytického článku.

V energetice se většinou projevuje snaha dosáhnout co nejvyšší efektivity daného procesu. Z tohoto důvodu se v současné době také zkoumají možnosti zvyšování efektivnosti v případě výroby vodíku pomocí elektrolýzy. Faktorů ovlivňujících její účinnost je celá řada a jejich vhodnou kombinací lze dosáhnout ideální efektivity pro daný případ. Dále použití vodíkových technologií při regulaci výkonu fotovoltaických či větrných elektráren je dle mého názoru vhodnou alternativou. Především z důvodu velmi rychlé reakce na změnu dodávaného proudu ze zmíněných obnovitelných zdrojů. Výhodu také sledávám v možnosti výstavby elektrolyzérů přímo v místě výroby elektrické energie.

Cílem praktického měření bylo stanovit závislost objemu vyprodukovaného HHO plynu a účinnosti elektrolytického procesu na dodávaném proudu. Dále ověřit, zda je možnost regulace výkonu elektrolýzy pomocí změny proudu. Výsledky experimentu obsahují dva grafy, ze kterých vyplývá, že objem produkovaného HHO plynu roste lineárně s rostoucí hodnotou proudu. Při zvyšující se hodnotě proudu roste i účinnost elektrolytického procesu. Tím bylo prakticky ověřeno, že regulace pomocí dodávaného proudu je možná. Toto zjištění lze využít při odebírání proudu z fotovoltaických či větrných elektráren.

SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] KULVEITOVÁ, Hana. *Chemie II: chemie prvků*. VŠB-Technická univerzita Ostrava, 2007.
- [2] GRAY, Theodore W. *Prvky: obrazový průvodce všemi známými atomy ve vesmíru*. V Praze: Slovart, 2012. ISBN 978-80-7391-544-5.
- [3] MILBAUER, Jaroslav. *Chemické prvky*. Praha: Práce, 1957.
- [4] TŮMA, Martin. Vodík z fritovacího hrnce. In: *VTM E15* [online]. [cit. 2017-03-01]. Dostupné z: <http://vtm.e15.cz/aktuality/vodik-z-fritovaciho-hrnce>
- [5] QUASCHNING, Volker. *Obnovitelné zdroje energií*. Praha: Grada, 2010. Stavitel. ISBN 978-80-247-3250-3.
- [6] BALAJKA, Jiří. Vodík a jiné nové nosiče energie. Bratislava: Alfa, 1982. Edícia energetickej literatúry.
- [7] KAMEŠ, Josef. *Alternativní palivo = vodík*. Praha: ČVUT, 2008. ISBN 978-80-254-1686-0.
- [8] OGDENOVÁ, Joan M. Vodík: palivo budoucnosti?, *Československý časopis pro fyziku*. 2003(3), 161-169.
- [9] TriHyBus. *Triple Hybrid Hydrogen Bus* [online]. [cit. 2017-03-03]. Dostupné z: <http://www.h2bus.cz/index.php/cz/>
- [10] LIBRA, Martin a Vladislav POULEK. *Zdroje a využití energie*. V Praze: Česká zemědělská univerzita, 2007. ISBN 978-80-213-1647-8.
- [11] ŠÍPAL, Jaroslav. *Energetika: studijní text pro prezenční a kombinované studium*. Ústí nad Labem: Univerzita J.E. Purkyně v Ústí nad Labem, 2014. ISBN 978-80-7414-737-1.
- [12] MAULE, Petr. *Energetická bezpečnost v aktualizované Státní energetické koncepci České republiky: úloha rozvoje decentralizovaných energetických zdrojů*. Plzeň: Česká fotovoltaická asociace, 2015. ISBN 978-80-906281-0-6.
- [13] MURPH, Darren. Rohm showcases colorful solid hydrogen-source fuel cell chargers at CEATEC. In: *Engadget* [online]. 2013 [cit. 2017-03-03]. Dostupné z: <https://www.engadget.com/2013/10/01/rohm-colorful-solid-hydrogen-source-fuel-cell-chargers/#/>
- [14] Hyundai ix35 Fuel Cell. *Hyundai* [online]. [cit. 2017-03-03]. Dostupné z: <http://worldwide.hyundai.com/WW/Showroom/Eco/ix35-Fuel-Cell/PIP/index.html#>
- [15] TŮMA, Jan. Čínská vodíková tramvaj s českým know-how. In: *Technickýportál.cz* [online]. 2015 [cit. 2017-03-03]. Dostupné z: http://www.technickytydenik.cz/rubriky/prumysl/cinska-vodikova-tramvaj-s-ceskym-know-how_33716.html
- [16] DOUCEK, Aleš, Daniel TENKRÁT a Petr DLOUHÝ. *Vodíkové hospodářství a možnosti využití vodíku k regulaci obnovitelných zdrojů energie* [online]. 2011, 3, 1-7 [cit. 2017-03-10]. Dostupné z: <http://paliva.vscht.cz/download.php?id=36>

- [17] HADRAVA, Jan, Roman VOKATÝ, Tomáš HLINČÍK a Daniel TENKRÁT. *Porovnání kvality vodíku z různých technologií výroby* [online]. 2013, 5(3), 79-83 [cit. 2017-03-10]. Dostupné z: paliva.vscht.cz/download.php?id=95
- [18] MAZLOOMI, Kaveh, Nasri b. SULAIMAN a Hossein MOAYEDI. Electrical Efficiency of Electrolytic Hydrogen Production. *International Journal of Electrochemical Science* [online]. 2012(7), 3314-3326 [cit. 2017-03-18]. Dostupné z: <http://www.electrochemsci.org/papers/vol7/7043314.pdf>
- [19] AMORES, Ernesto, Jesús RODRÍGUEZ a Christian CARRERAS. Influence of operation parameters in the modeling of alkaline water electrolyzers for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy* [online]. 2014(39), 13063-13078 [cit. 2017-03-31]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319914019120>
- [20] DOUCEK, Aleš, Luděk JANÍK a Daniel TENKRÁT. Využití vodíku k regulaci výkonu obnovitelných zdrojů energie. In: *BIOM.cz* [online]. 2010 [cit. 2017-04-11]. Dostupné z: <http://biom.cz/cz/odborne-clanky/vyuziti-vodiku-k-regulaci-vykonu-obnovitelnych-zdroju-energie>
- [21] MURTINGER, Karel. Ukládání elektřiny z fotovoltaických a větrných elektráren. In: *Nazeleno.cz* [online]. 2011 [cit. 2017-04-11]. Dostupné z: <http://www.nazeleno.cz/energie/energetika/ukladani-elektriny-z-fotovoltaickych-a-vetrnych-elektraren.aspx>
- [22] Odhad výroby obnovitelných zdrojů. In: *ČEPS, a.s.* [online]. 2016 [cit. 2017-04-09]. Dostupné z: <http://www.ceps.cz/CZE/Data/Vsechna-data/Stranky/odhad-vyroby-obnovitelnych-zdroju.aspx>
- [23] HAMMOUDI, M., C. HENAO, K. AGBOSSOU, Y. DUBÉ a M.L. DOUMBIA. New multi-physics approach for modelling and design of alkaline electrolyzers. *International Journal of Hydrogen Energy* [online]. 2012(37), 13895-13913 [cit. 2017-04-01]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S036031991201590X>
- [24] URSÚA, Alfredo, Idoia San MARTÍN, Ernesto L. BARRIOS a Pablo SANCHIS. Stand-alone operation of an alkaline water electrolyser fed by wind and photovoltaic systems. *International Journal of Hydrogen Energy* [online]. 2013(38), 14952-14967 [cit. 2017-04-02]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319913023082>
- [25] URSÚA, Alfredo, Luis MARROYO, Eugenio GUBÍA, Luis M. GANDÍA, Pedro M. DIÉGUEZ a Pablo SANCHIS. Influence of the power supply on the energy efficiency of an alkaline water electrolyser. *International Journal of Hydrogen Energy* [online]. 2009(34), 3221-3233 [cit. 2017-04-01]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S036031990900216X>
- [26] AL-ROUSAN, Ammar A. Reduction of fuel consumption in gasoline engines by introducing HHO gas into intake manifold. *International Journal of Hydrogen Energy* [online]. 2010, (23), 12930-12935 [cit. 2017-04-29]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319910017830>

- [27] KLENOVČANOVÁ, Alexandra, Tomáš BRESTOVIČ a Ivan IMRIŠ. Využitie fotovoltaiiky na výrobu vodíku elektrolýzou vody. *Chem. Listy* [online]. 2010, (104), 122-129 [cit. 2017-04-18]. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2010_02_122-129.pdf
- [28] *Zařízení na výrobu vodíku*. Brno: Dům techniky ČSVTS, 1990. ISBN 80-020-0216-4.

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

Symbol	Rozměr	Název veličiny
p_{atm}	Pa	atmosférický tlak
T	s	čas
E_{el}	J	elektrická energie
F	C	Faradayův náboj
G	J	Gibbsova energie
g	$\text{m} \cdot \text{s}^{-2}$	gravitační zrychlení
h	m	hloubka ponoření
ρ	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	hustota
E_{ch}	J	chemická energie
n	mol	látkové množství
M_{O_2}	mol	množství kyslíku
M_{H_2}	mol	množství vodíku
H	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	molární entalpie
U	V	napětí
V	m^3	objem
V_{HHO}	$\text{l} \cdot \text{min}^{-1}$	objem HHO plynu
I	A	proud
E_{rov}	V	rovnovážné napětí
T	K	teplota
p	Pa	tlak
R	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	univerzální plynová konst.
η_{el}	%	účinnost elektrolýzy

Zkratka	Význam
AFC	Alkalický palivový článek
PEMFC	Membránový palivový článek
PAFC	Palivový článek s kyselinou fosforečnou
MCFC	Palivový článek s tavenými uhličitany
SOFC	Palivový článek s tuhými oxidy
PEFC	Palivový článek s polymerickým elektrolytem
DMFC	Přímý metanolový palivový článek